

Universität Stuttgart

**Untersuchung von siliciumbasierten Anodenmaterialien für
Lithium-Ionen-Batterien mit elektrochemischer
Impedanzspektroskopie**

*Investigation of silicon-based anode materials for lithium-ion
batteries with electrochemical impedance spectroscopy*

Masterthesis

Felix Wiemann

Matrikelnummer: 2556293

Studiengang: Umweltschutztechnik

09.05.2016 – 09.11.2016

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich

Betreuer: M. Sc. Christopher Heim

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Institut für Technische Thermodynamik
Elektrochemische Energietechnik
Pfaffenwaldring 38 – 40
D-70569 Stuttgart

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Zusammensetzung mehrerer Siliciumkomposite auf den Ohm'schen Widerstand, den Ladungsdurchtritt durch die SEI, den Ladungsübergang in das Komposit und die Diffusion in demselben untersucht. Das Siliciumkomposit besteht dabei aus folgenden Bestandteilen: Silicium (Si), Siliciumdioxid (SiO_2) und Ferrosilicium (FeSi_2).

Für diese Untersuchung wurden die elektrochemische Impedanzspektroskopie und ein vereinfachtes Batteriemodell verwendet. Die Untersuchung hat dabei ergeben, dass das FeSi_2 einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit des Systems haben kann. Zusätzlich ließ sich auch ein positiver Einfluss des SiO_2 auf den Ladungsübergang und die Diffusion feststellen. Dieser könnte sich mit den Eigenschaften eines oder mehrerer vorhandener Silikate erklären lassen. Üblicherweise wird hier vom im ersten Zyklus gebildeten irreversiblen Li_4SiO_4 ausgegangen. Jedoch lässt sich auch ein Einfluss der Zusammensetzung auf die oben genannten Eigenschaften und Prozesse beobachten. Dieser scheint sehr komplex zu sein und somit ließ dieser keine Systematik erkennen. So scheint beispielsweise ein hoher FeSi_2 -Anteil und somit eine gute Leitfähigkeit auch einen positiven Effekt auf den Ladungsübergang und die Diffusion während der Lithiierung zu haben. Weiterhin auffällig war das teilweise unterschiedliche qualitative und quantitative Verhalten eines Komposits zwischen Lithiierung und Delithiierung.

Zusätzlich zu der zuvor genannten Methode wurde eine Zyklovoltammetrie bei verschiedenen Vorschubraten durchgeführt. Dabei ließen sich drei Reduktions- und drei Oxidationspeaks für alle Komposite und Vorschubraten beobachten, von denen jeweils zwei den Teilschritten bei der Bildung und beim Zerfall der Si-Li-Legierung zugeordnet werden könnten. Die zwei weiteren Peaks konnten dabei im Rahmen dieser Arbeit nicht zugeordnet werden.

Abstract

Within this work, the composition of several silicon composite materials has been investigated due to its influence on the ohmic resistance, the resistance of the SEI, the charge transfer resistance and the diffusion within these materials. The investigated silicon composite consists of the following materials: silicon (Si), silica (SiO_2) and ferrosilicon (FeSi_2)

For this investigation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and a simple battery model have been used. The investigation showed that FeSi_2 could have a promising effect on the systems electrical conductivity. In addition to that, promising results for lowering the systems charge transfer resistance and diffusion resistance could also be supposed for SiO_2 . These two last characteristics could be explained with the existence of one or several lithium silicates to be contained in the silicon composite. Usually, the irreversible silicate Li_4SiO_4 , which is formed during the first cycle, is considered. However, the influence of the composition on these already discussed properties and processes has always be considered, too. This influence supposed to be very complex and therefore no classification could be done. As an example, high percentages of FeSi_2 , signifying a high electrical conductivity, supposed to have a supporting effect on the charge transfer and diffusion during lithiation. Furthermore, differences could also be seen in a quantitative and qualitative manner of the investigated silicon composites among lithiation and delithiation.

In addition to EIS, cyclovoltammetric measurements with different sweep rates have also been performed. The results showed three reduction and three oxidation peaks for different sweep rates and for all the investigated silicon composites. Four of them could be related to the partial formation and partial decomposition of Li-Si alloy. The last two couldn't be related to a chemical reaction within this work.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------|
| Kurzfassung..... | i |
| Abstract | ii |
| Inhaltsverzeichnis..... | iii |
| Abbildungsverzeichnis..... | v |
| Nomenklatur | viii |
| Abkürzungsverzeichnis | viii |
| Einleitung..... | 1 |
| 1 Grundlagen | 4 |
| 1.1 Allgemeine Definitionen der Batterietechnik..... | 4 |
| 1.1.1 Grundbegriffe der Elektrochemie | 4 |
| 1.1.2 Thermodynamische Grundlagen..... | 6 |
| 1.1.3 Batteriekenngößen und wichtige Begriffe der Batterietechnik | 9 |
| 1.2 Die Lithium-Ionen-Batterie..... | 11 |
| 1.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle | 12 |
| 1.2.2 Aufbau einer Kompositelektrode..... | 15 |
| 1.2.3 Betriebsstrategien | 15 |
| 1.3 Silicium als alternatives Aktivmaterial für die negative Elektrode | 16 |
| 1.3.1 Vor- und Nachteile von Silicium als Aktivmaterial | 17 |
| 1.3.2 Elektrochemie des Siliciums | 17 |
| 1.3.3 Aktiv-Inaktiv-Ansatz zur Stabilisierung von siliciumhaltigen Elektroden | 18 |
| 1.4 Testzellen-Typen..... | 19 |
| 1.4.1 Swagelok-Zelle | 19 |
| 1.4.2 ECC-Ref von EL-Cell | 20 |
| 1.5 Messmethoden..... | 22 |
| 1.5.1 BaSyTec Cell Test System | 22 |
| 1.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)..... | 22 |
| 1.5.3 Distribution of Relaxation Times (DRT) | 24 |
| 1.5.4 Electrical Equivalent Circuit Model (EEC) | 26 |
| 1.5.5 Zyklovoltammetrie (Linear Sweep Voltammetry) | 28 |
| 2 Versuchsdurchführung | 29 |
| 2.1 Zusammensetzung der Kompositpartikel für die Untersuchung..... | 29 |
| 2.2 Elektroden für die Untersuchung..... | 30 |
| 2.3 Versuchsvorbereitung und Durchführung..... | 31 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 2.3.1 | Vermessen der Elektrode | 31 |
| 2.3.2 | Einsatz der Elektrode in eine Swagelok-Zelle | 32 |
| 2.3.3 | Formierung der Elektrode im BaSyTec | 32 |
| 2.3.4 | Umbau der formierten Elektrode in eine EL-Cell mit Referenzelektrode | 34 |
| 2.3.5 | Impedanzmessung..... | 34 |
| 2.3.6 | Auswertung der Messdaten aus der EIS | 36 |
| 2.3.7 | Modellerstellung | 40 |
| 2.3.8 | Darstellung der Widerstandsverläufe | 42 |
| 2.3.9 | Zyklovoltammetrie | 44 |
| 3 | Ergebnisse und Auswertung..... | 45 |
| 3.1 | Zyklovoltammetrie | 46 |
| 3.2 | Analyse der Elektroden mit 40 Vol.-% Silicium..... | 49 |
| 3.2.1 | Analyse und Vergleich der Widerstandsverläufe R1, R2, R4 und W6 | 49 |
| 3.3 | Analyse der Elektroden mit 45 Vol.-% Silicium..... | 62 |
| 3.3.1 | Analyse und Vergleich der Widerstandsverläufe für R1, R2, R4 und W6..... | 62 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 70 |
| 5 | Literaturverzeichnis..... | 73 |
| | Anhang | 76 |
| | Selbstständigkeitserklärung | 118 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: a) zeigt den einen weiterentwickelten Designentwurf des Very Light Car, welches 2010 zu den Finalisten des automotive xprize gehörte [1]; b) zeigt ein mögliches zukünftiges Design des selbstbalancierenden Motorrads der Firma LIT Motors [2]; c) Abbildung der patentierten Anordnung und Ummantelung der Batteriezellen von Kreisel Electric, welche Lebensdauer und Reichweite im Vergleich zu anderen Systemen deutlich erhöhen [3]. | 2 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Batteriezelle (oben) sowie die schematische Darstellung der Entstehung des elektrischen Potentials Φ in einer Batteriezelle (unten) | 5 |
| Abbildung 3: Schematische Darstellung der U-I-Kennlinie mit ihren Überspannungen, welche durch die verlustbehafteten Prozesse η_{akt} (Aktivierungsüberspannung), η_{konz} (Diffusionsüberspannung) und η_{ohm} (Ohm'sche Widerstände) verursacht werden. Für die Bereiche I, II und III kann dabei immer eine Überspannungsart dominieren Diagramm in Anlehnung an [6]. | 9 |
| Abbildung 4: Schematischer Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle während des Entladungsschrittes. Erkennen lassen sich dabei die zwei Elektroden, der Separator, welcher die Zelle unterteilt, sowie wandernde Lithium-Ionen. | 13 |
| Abbildung 5: Darstellung des Spannungs- und Stromverlaufs über die Zeit t während der Lithiierung. Die CC-Entladung startet nach 1 Stunde. Nach 7 Stunden wird die Lithiierung mit einem CV-Schritt fortgeführt. Das Abklingen des Stroms ist deutlich zu erkennen. Nach 12 Stunden ist der Start des anschließenden Delithiierungsvorgangs angedeutet. | 16 |
| Abbildung 6: Vereinfachte Darstellung des untersuchten Kompositmaterials mit seinen Bestandteilen Silicium (Si), Siliciumdioxid (SiO_2) und Ferrosilicium (FeSi_2) | 19 |
| Abbildung 7: Die Abbildung zeigt eine Swagelok-Zelle. Oben: Zusammengebaut und voll funktionsfähig. Unten: In einer Explosionsdarstellung mit all ihren Bestandteilen | 20 |
| Abbildung 8: Die Abbildung zeigt die in dieser Arbeit verwendete EI-Cell in zusammengebauter Form (oben) und in einer Explosionsdarstellung mit all ihren Bestandteilen. | 21 |
| Abbildung 9: Darstellung eines Messergebnisses einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie in einem Bode-Diagramm (links) und einem Nyquist-Diagramm (rechts). Beide Diagramme zeigen dabei dasselbe Messergebnis, jedoch unterscheidet sich die Darstellung deutlich. Im Bode-Diagramm wird die absolute Impedanz $ Z $ wie auch die negative Phasenverschiebung ϕ über die Frequenz aufgetragen. | 24 |
| Abbildung 10: Beispielhafte Darstellung einer idealen (a) und einer realen Relaxationsverteilung (b). Die Relaxationsverteilung idealer Prozesse würde dabei durch einen senkrechten Strich bei der entsprechenden Frequenz dargestellt werden (siehe a)). Für reale Prozesse ist die Zuordnung zu einer Frequenz nicht möglich, weshalb diese mit einer Gauß-Verteilung dargestellt werden (siehe b)). | 25 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 11: Berechnete Verteilung der Relaxationszeiten für ein Impedanzspektrum über einen Frequenzbereich von 0,9 Hz bis 60 kHz. Es lassen sich deutlich zwei separate Peaks erkennen. Wobei sich der größere über einen großen Frequenzbereich erstreckt und wie eine Überlagerung aus mehreren Einzelpeaks wirkt. | 26 |
| Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung der verwendeten Potenzialrampe bei verschiedenen Vorschubraten v (links) sowie die vereinfachte Darstellung des Ergebnisses der Zyklovoltammetrie mit einem Reduktions- und einem Oxidationspeak | 28 |
| Abbildung 13: Darstellung eines Ternärdiagramms aus dem die Kompositzusammensetzungen sowie die dazugehörigen Bezeichnungen abgelesen werden können. Die Komposite F6 und F8 - F11 besitzen den gleichen Volumenanteil an Silicium mit 40 Vol.-% und variierende Anteile von FeSi_2 und SiO_2 zwischen 10 Vol.-% und 50 Vol.-%. F5 und F7 weisen die gleiche Zusammensetzung, jedoch unterschiedliche Mahlzeiten auf. | 29 |
| Abbildung 14: Kapazitätsverläufe für die Lithiierung und Delithiierung während der Formierung über 5 Zyklen. Deutlich zu erkennen ist der erhöhte Kapazitätsbedarf während der ersten Lithiierung der Zellen aufgrund der SEI- und Silicatbildung | 33 |
| Abbildung 15: Spannungsverlauf für die erste Lithiierung und die erste Delithiierung während der Impedanzmessung mit 30-minütiger Relaxationszeit nach Erreichen eines Messpunktes..... | 36 |
| Abbildung 16: Darstellung der Messergebnisse für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) für Ladezustände von ca. 10 %, 50 % und 90 % SOC im Nyquist-Diagramm | 37 |
| Abbildung 17: Darstellung der Verteilung der Relaxationszeiten für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) über einen Frequenzbereich von 0,9 Hz bis 60 kHz | 38 |
| Abbildung 18: Darstellung aller Relaxationszeiten eines Halbzyklus für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) in einem Oberflächendiagramm .. | 39 |
| Abbildung 19: Vereinfachte Darstellung eines Silicium-Partikels mit dazugehörigem Ersatzschaltbild | 40 |
| Abbildung 20: Darstellung der Mess- und Fitergebnisse im Nyquist-Diagramm. Im linken Diagramm wird dabei die Lithiierung und im rechten Diagramm die Delithiierung dargestellt. Die verschiedenen Formen repräsentieren dabei die Messergebnisse, wohingegen die durchgezogenen Linien den Fit darstellen..... | 42 |
| Abbildung 21: Darstellung der Widerstandsverläufe R_1 (oben links), R_2 (oben rechts), R_4 (unten links) und W_6 (unten rechts) über den SOC für drei Halbzyklen der Kompositzusammensetzung F6. R_1 stellt den Ohm'schen Widerstand dar, R_2 den Ladungsdurchtritt durch die SEI, R_4 den Ladungsübergang in das Elektrodenmaterial und W_6 die Diffusion im Elektrodenmaterial | 43 |
| Abbildung 22: Darstellung der I-U-Kennlinie für drei verschiedene Vorschubraten (10 $\mu\text{V/s}$, 25 $\mu\text{V/s}$ und 50 $\mu\text{V/s}$) für Komposit F6..... | 45 |
| Abbildung 23: Darstellung der Ergebnisse der CV mit einer Vorschubrate von 10 $\mu\text{V/s}$ für die Komposite aus Gruppe A. Bei den Kompositen handelt es sich um vier | |

| | |
|--|----|
| verschiedene Kompositzusammensetzungen bei konstantem Volumenanteil von Silicium mit 40 %. | 47 |
| Abbildung 24: Darstellung der Ergebnisse der CV für Gruppe B. Dabei handelt es sich um zwei identische Kompositzusammensetzungen mit unterschiedlicher Mahldauer. Dabei weist F7 eine höhere Mahldauer auf. | 47 |
| Abbildung 25: Darstellung der Ohm'schen Widerstandsverläufe während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts) für die Komposite aus Gruppe A. | 49 |
| Abbildung 26: Darstellung des Ladungsdurchtrittswiderstands durch die SEI R2. Die Verläufe während der Lithiierung lassen sich dem linken Diagramm entnehmen und die der Delithiierung dem rechten Diagramm. | 53 |
| Abbildung 27: Darstellung der Verläufe des Ladungsübergangswiderstands R4 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts). | 56 |
| Abbildung 28: Darstellung der Widerstandsverläufe der Diffusion W6 für die Lithiierung (links) und für die Delithiierung (rechts). | 59 |
| Abbildung 29: Darstellung zweier Widerstandsverläufe für den Ohm'schen Widerstand R1 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts). | 63 |
| Abbildung 30: Darstellung von zwei Verläufen für den Ladungsdurchtrittswiderstand R2 während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts). | 65 |
| Abbildung 31: Darstellung von zwei Widerstandsverläufen für den Ladungsübergang R4 während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts). | 66 |
| Abbildung 32: Darstellung des Diffusionswiderstandsverlauf W6 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts) zweier Komposite | 68 |

Nomenklatur

| | |
|-----------|---|
| C^m | Molare Kapazität in [C/mol] |
| C^M | Spezifische Kapazität in [C/g] |
| DOD | Depth of Discharge in [%] |
| e | Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) |
| E | Energieinhalt in [Wh] |
| F | Faraday Konstante (96485 C/mol) |
| G | Gibbs'sche Enthalpie in [J] |
| H | Enthalpie in [J] |
| I | Stromstärke in [A] |
| N_A | Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ l/mol) |
| P | Leistung in [W] |
| Q | Ladungsmenge in [C] |
| R_i | Innenwiderstand in [Ω] |
| S | Entropie in [J/K] |
| SOC | State of Charge in [%] |
| SOH | State of Health in [%] |
| U | Spannung in [V] |
| U^0 | Nernst-Spannung in [V] |
| z | Ladungszahl [-] |
| Z | Impedanz [Ω] |
| η | Überspannung in [V] |
| φ | Phasenverschiebung in [$^\circ$] |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|---|
| AM | Aktivmaterial |
| Bzw. | Beziehungsweise |
| CV | Zyklovoltammetrie |
| d.h. | das heißt |
| DOD | Depth of Discharge |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| OCV | Open Current Voltage (Leerlaufspannung) |
| R_1 | Ohm'scher Widerstand |
| R_2 | Ladungsdurchtrittswiderstand durch SEI |
| R_4 | Ladungsübergangswiderstand |
| SEI | Solid Electrolyte Interface |
| SOC | State of Charge |
| SOH | State of Health |
| W_6 | Diffusionswiderstand |

Einleitung

Jährlich nehmen das weltweite Verkehrsaufkommen und der globale Energieverbrauch in allen Wirtschaftssektoren zu. Dem gegenüber stehen jedoch begrenzte fossile (Energie-)Ressourcen, welche überwiegend zur Energiebereitstellung eingesetzt und somit früher oder später erschöpft sein werden. Mit der Nutzung von fossilen Energieträgern geht zudem die Entstehung von (klimaschädlichen) Schadstoffen einher, welche neben klimatischen Veränderungen weltweit auch zu negativen regionalen Veränderungen der Luftqualität führen und somit auch gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen haben können. Da der Kraftfahrzeugsektor einen großen Anteil an diesen negativen Auswirkungen durch die fast ausschließliche Nutzung von diesel- und benzinbetriebenen Kraftfahrzeugen hat, werden zur Verringerung und Vermeidung von negativen Auswirkungen kontinuierlich die Grenzwerte für den Ausstoß von Schadstoffen verschärft. Jedoch wird deutlich, dass zukünftige Grenzwerte allein mit dem Verbrennungsmotor nicht mehr eingehalten werden können. Zumal für die ferne Zukunft das Ziel besteht, emissionsfreien Individual- und Güterverkehr zu realisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, besteht schon heute die Notwendigkeit, an alternativen Antrieben zu forschen und deren möglichen Einsatz in Kraftfahrzeugen zu evaluieren. Momentan steht die Elektromobilität im Fokus der Automobilhersteller. Batterie- und Brennstoffzellenfahrzeuge werden durch den schrittweisen Ausbau der Elektromobilität zukünftig zunehmende Marktanteile für sich beanspruchen.

Neben alternativen Antrieben sollte jedoch für eine nachhaltige Mobilität auch die Konstruktion und die Formgebung von Kraftfahrzeugen an sich überdacht werden, um den Energie- und Ressourcenverbrauch nicht nur während der Nutzung, sondern auch für die Produktion zu senken. Das bedeutet gleichzeitig soziale, ökologische sowie ökonomische Aspekte zu berücksichtigen. Beispielsweise könnte der Materialeinsatz durch intelligente Fahrzeugkonstruktionen erheblich gesenkt werden. Durch den Einsatz von recycelbaren Materialien würde der Ressourcenverbrauch durch die Ausnutzung von Wertstoffkreisläufen noch geringer werden. Gleichzeitig könnten Kraftfahrzeuge weniger komplex und deutlich leichter hergestellt werden, ohne auf Sicherheit und Komfort verzichten zu müssen. Durch eine aerodynamische Formgebung würde der Energieverbrauch für die Nutzung bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung deutlich optimiert. Ein Beispiel hierfür ist das Teilnehmerfahrzeug "Very Light Car" am automotive xprize (2008 - 2010) (siehe Abbildung 1 a)). Auch neuartige Mobilitätskonzepte, wie das selbstbalancierende Motorrad C1 von LIT Motors, könnten sich hier aufgrund ihrer Eigenschaften positiv bemerkbar machen (Abbildung 1 b)).

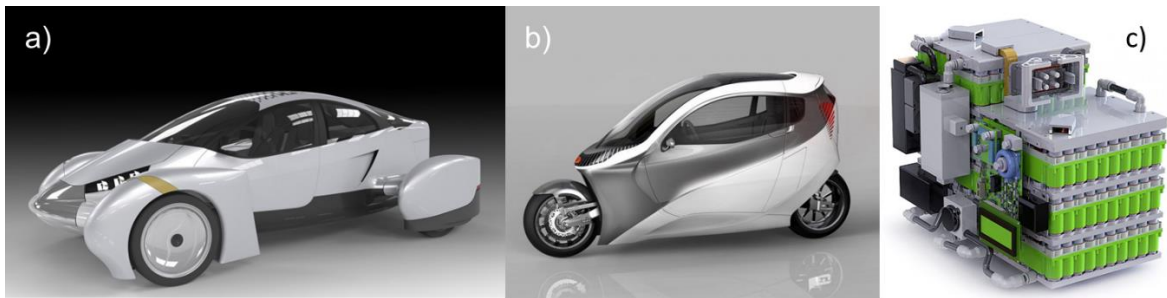


Abbildung 1: a) zeigt den einen weiterentwickelten Designentwurf des Very Light Car, welches 2010 zu den Finalisten des automotive xprize gehörte [1]; b) zeigt ein mögliches zukünftiges Design des selbstbalancierenden Motorrads der Firma LIT Motors [2]; c) Abbildung der patentierten Anordnung und Ummantelung der Batteriezellen von Kreisel Electric, welche Lebensdauer und Reichweite im Vergleich zu anderen Systemen deutlich erhöhen [3].

Mit Hilfe der Elektromobilität könnten jedoch die ersten Schritte in Richtung einer nachhaltigen Mobilität auf der Basis regenerativer Energien gemacht und somit bereits festgelegte Klimaschutzziele erreicht werden. Damit wird die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern überwunden, der Wettbewerb in der Automobilbranche erhalten und somit die Wirtschaft gestärkt. Gleichzeitig wird das immer größer werdende Bewusstsein der Bevölkerung für die Natur und Umwelt befriedigt. Außerdem werden neue Dimensionen des Fahrspaßes durch die Elektromobilität sowie eine neue Lebensqualität, vor allem in Städten, durch emissionsfreie geräuscharme Fahrzeuge erreicht.

Um die Elektromobilität jedoch auf dem Fahrzeugmarkt zu etablieren, bedarf es hierzu vor allem in den Speichertechnologien und in den Zellsystemen noch einiges an Forschungs- und Entwicklungsarbeit, damit diese Technologien gegenüber den Verbrennungsmotoren konkurrenzfähig werden können. Mit bestehenden kommerziell erhältlichen Batteriezellen können bereits heute durch gute Verschaltung sowie bessere Kühl- und Batteriemanagementsysteme alltagstaugliche Reichweiten und eine lange Lebensdauer gewährleistet werden. Ein Beispiel hierfür sind die Batteriesysteme von Kreisel Electric, die durch ein neuartiges Fügeverfahren der Batteriezellen und ein besseres Managementsystem deutlich höhere Kapazitäten und eine längere Lebensdauer erreichen (siehe Abbildung 1 c)) [4].

Um auf lange Sicht den Verbrennungsmotor aus Kraftfahrzeugen zu verdrängen, bedarf es bei batterieelektrischen Speichern zukünftig noch große Anstrengungen in der Forschung und Entwicklung von Speichertechnologien. Angefangen von den eingesetzten Materialien bis hin zum fertigen Batteriemodul. Dabei liegt der Fokus vor allem auf den Bereichen Sicherheit, Reichweite und somit auf der Kapazität der Batterien sowie deren Alterung [5]. Um weiter das Vertrauen der Endnutzer zu gewinnen und Kritiker zu überzeugen, ist es deshalb unerlässlich, sicherere Batterien mit gesteigerter Energiedichte zu entwickeln. Zu diesem Zwecke wird versucht die heute kommerziell eingesetzten Aktivmaterialien durch neue Materialien zu ersetzen, die entweder ein größeres Spannungsfenster erlauben oder in der Lage sind, mehr Energie zu speichern. Neue potenzielle Aktivmaterialien können dabei auch die

ökonomischen, ökologischen und sozialen Aspekte bei der Batterieproduktion stark positiv beeinflussen, da bisher teilweise die Produktion und Förderung von Rohstoffen unter wenig nachhaltigen Bedingungen ablaufen.

Ein weltweit untersuchtes Aktivmaterial mit großem Potenzial für die Zukunft zum Einsatz als negative Elektrode ist Silizium. Im Vergleich zum heute standardmäßig eingesetzten Graphit kann es pro Gramm Material ungefähr die zehnfache Menge an Ladung aufnehmen. Weiterhin ist Silicium nicht toxisch und als zweithäufigstes Element der Erdkruste in ausreichenden Mengen verfügbar. Der kommerzielle Einsatz von reinem Silicium als Aktivmaterial wird durch verschiedene Faktoren erschwert und eingeschränkt. Hierzu gehören unter anderem die geringe elektrische Leitfähigkeit sowie eine komplexe Elektrochemie. Als größtes Problem wird jedoch die Volumenausdehnung des Materials während der Reaktion mit Lithium-Ionen angesehen, welche beispielsweise für die schlechte mechanische Integrität von Siliciumelektroden verantwortlich ist. Diese negativen Faktoren müssen für eine Kommerzialisierung erforscht und negative Auswirkungen für die Produktion und den Betrieb der Zellen verhindert oder deutlich vermindert werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Ansatz zur Verminderung der genannten Probleme unter Einsatz gängiger elektrochemischer Methoden untersucht werden. Im Fokus der Untersuchungen steht hierbei eine gezielte Untersuchung der Materialparameter durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie.

1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden alle Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit beitragen, erläutert. Dies beinhaltet alle relevanten Begrifflichkeiten und Zusammenhänge verschiedener elektrochemischer Größen sowie die thermodynamischen Grundlagen. Des Weiteren wird der Aufbau und die Funktionsweise von sekundären Lithium-Ionen-Batterien anhand einer galvanischen Zelle aufgezeigt sowie die eingesetzten Mess- und Analyseverfahren beschrieben. Dabei beziehen sich alle Erklärungen auf die Anwendung in Batterien. Teilweise können diese für andere Bereiche der Elektrochemie abweichen.

1.1 Allgemeine Definitionen der Batterietechnik

Die nachfolgenden Unterkapitel setzen sich mit den gebräuchlichsten und wichtigsten Begrifflichkeiten und Zusammenhängen im Hinblick auf eine elektrochemische Untersuchung von Batterien auseinander.

1.1.1 Grundbegriffe der Elektrochemie

Ladung

Die Ladungsmenge Q wird in Coulomb [C] oder in Amperesekunden [As] angegeben ($1\text{ C} = 1\text{ As}$), wobei $1\text{ Ah} = 3600\text{ C}$ entsprechen. Die Ladung von einem Mol Elektronen lässt sich wie folgt berechnen (siehe Gleichung 1):

$$F = e * N_A \text{ [C/mol]} \quad (1)$$

Dabei handelt es sich bei den Größen F um die Faraday-Konstante (96485 C/mol), e steht für die Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}\text{ C}$) und N_A stellt die Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}\text{ l/mol}$) dar [6].

Stromstärke

Die Stromstärke I beschreibt den Zusammenhang zwischen übertragener Ladungsmenge pro Zeiteinheit (siehe Gleichung 2) und wird in der Einheit Ampere [A] angegeben.

$$I = \frac{dQ}{dt} \text{ [A]} \quad (2)$$

Elektrische Spannung

Die elektrische Spannung U wird in der Einheit Volt [$V = J/C = \text{kgm}^2/\text{As}^3$] angegeben. Sie entspricht der Potenzialdifferenz zweier Stoffe. Das Potenzial eines Stoffes und somit einer Elektrode wird gegenüber einer Bezugselektrode, häufig die Standard-Wasserstoffelektrode, mit bekanntem Potenzial Φ_{ref} gemessen. Die Zellspannung zwischen zwei Elektroden ohne Last, auch Leerlaufspannung oder Open Circuit Voltage (OCV) genannt, ergibt sich dabei wie in Gleichung 3 beschrieben.

$$U = \phi_2 - \phi_1 [V] \quad (3)$$

In Abbildung 2 wird der Aufbau einer Batteriezelle aufgezeigt und anhand dieser schematischen Darstellung die Entstehung der Zellspannung auch unter Verwendung von Gleichung 3 verdeutlicht [7].

Die OCV ist dabei von der Differenz der Elektrodenspannungen abhängig. Diese ist an jeder Elektrode durch ihre Halbzellenreaktion bedingt und sorgt für einen Sprung im elektrischen Potenzial $\Delta\Phi$ (U_h) zwischen Elektrode und Elektrolyt. Der Potenzialgradient $\Delta\Phi$ ergibt sich dabei aus der Differenz der Potenziale von Elektrode und Elektrolyt ($\Delta\Phi = \Phi_{\text{Elektrode}} - \Phi_{\text{Elektrolyt}}$) [6].

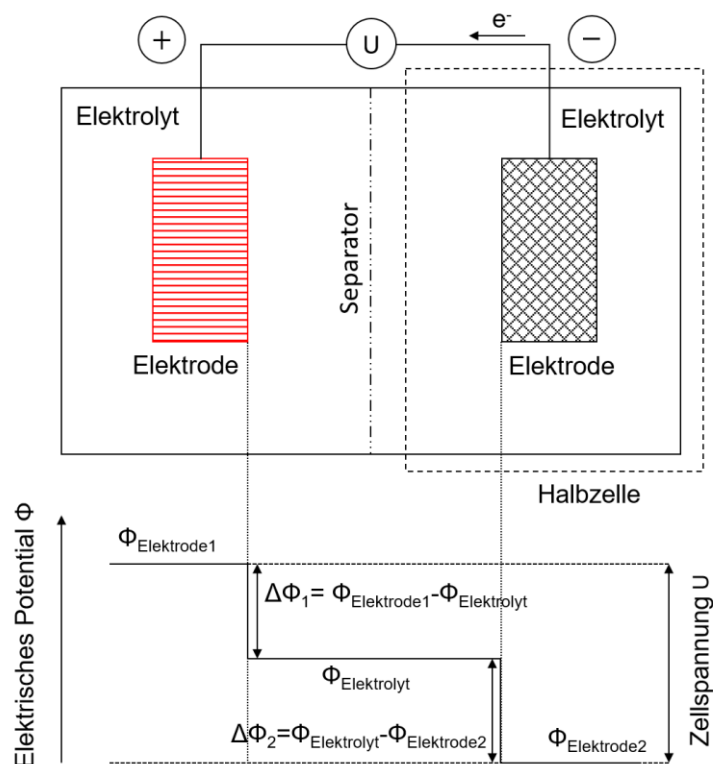


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Batteriezelle (oben) sowie die schematische Darstellung der Entstehung des elektrischen Potentials Φ in einer Batteriezelle (unten)

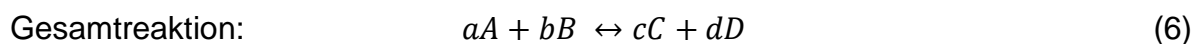
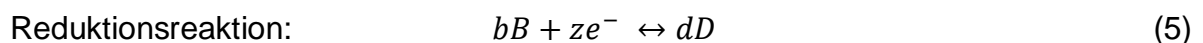
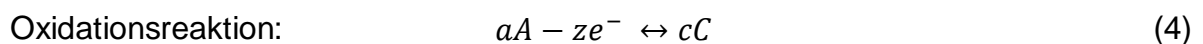
Elektrisches Potenzial

Das elektrische Potenzial Φ beschreibt die Arbeit W , die pro Ladungsmenge notwendig ist, um diese von Ort A zu einem anderen Ort B zu transportieren. Negative Ladungen bewegen sich in Richtung des positiven Potenzials (Bestreben der Herstellung eines Gleichgewichts). Der elektrische Strom fließt dabei der negativen Ladung entgegen, also in Richtung des negativen Potenzials [6].

Elektrochemische Reaktion

Die elektrochemische Reaktion in einer Batterie ist essentiell, damit die Speicherung von Energie innerhalb einer Batterie oder eines Akkumulators möglich ist. Dabei handelt es sich um chemische Reaktionen, bei denen es zu einem Elektronenaustausch zwischen den Reaktionspartnern kommt. Diese Art der chemischen Reaktion wird auch als Redoxreaktion bezeichnet. Dabei werden von einem Reaktionspartner Elektronen abgegeben (Oxidationsreaktion) und diese von einem anderen Reaktionspartner aufgenommen (Reduktionsreaktion) [7] [8] [9]. Ist die Redoxreaktion an beiden Elektroden reversibel, spricht man von Sekundärbatterien oder Akkumulatoren. Ist die Reversibilität der Reaktionen nicht gegeben, handelt es sich um eine nicht wiederaufladbare Primärbatterie.

Die Oxidations- (Anode) und Reduktionsreaktion (Kathode) können schematisch wie in Gleichung 4 und Gleichung 5 betrachtet werden. Die Elektronen, die bei der Oxidationsreaktion frei werden, werden in der Reduktionsreaktion genutzt. Es findet somit ein Elektronenaustausch statt. Die beiden Reaktionen können zu einer Gesamtreaktion (siehe Gleichung 6) zusammengefasst werden.



Die Ladungszahl z (immer positiv) gibt dabei an, wie viele Elektronen ausgetauscht werden [6].

1.1.2 Thermodynamische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Grundlagen erläutert, mit denen batterierelevante Größen, wie beispielsweise die Spannung oder der Strom in Batteriezellen, berechnet werden können.

Zusammenhang zwischen freier Reaktionsenthalpie und Zellspannung

Die Zellspannung einer Zelle ist von der Anzahl der ausgetauschten Elektronen z abhängig und somit auch von den eingesetzten Materialien. Die Reaktionen finden dabei an zwei unterschiedlichen Stellen der Zelle statt: an der Anode und Kathode.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG der Reaktion kann wie folgt (siehe Gleichung 7) berechnet werden.

$$\Delta G^0 = -zFU^0 \quad (7)$$

Da sich die Konzentrationen der verschiedenen Spezies während der Reaktion ändern, verändert sich auch die Zellspannung. Diese ist in konzentrierten Elektrolytlösungen von der Aktivität a_i der beteiligten Spezies abhängig und kann wie folgt über die Nernst-Gleichung (Gleichung 8) berechnet werden [9].

Nernst-Gleichung:
$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} * \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (8)$$

Der Ladungstransfer an der 2-Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt wird durch die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 9) beschrieben. Sie nutzt die Proportionalität zwischen Strom, Reaktionsgeschwindigkeit und Überspannung an einer Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche nach dem Faraday-Gesetz aus [6] [10].

$$i = i^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (9)$$

Theoretische spezifische Kapazität

Die Theoretische Kapazität gibt an, welche potenzielle Ladungsmenge von einer Batteriezelle abgegeben werden kann. Für die theoretische Kapazität wird die Annahme getroffen, dass die Aktivmaterialien unter idealen Bedingungen vollständig elektrochemisch umgesetzt werden können und dabei die Aktivität bis zur vollständigen Umsetzung gleichbleibt. Die molare und spezifische theoretische Kapazität lassen sich wie folgt berechnen (siehe Gleichung 10 und 11). Da häufig zunächst die Kapazität einer Halbzelle berechnet wird, setzt sich die spezifische Kapazität einer Vollzelle, wie in Gleichung 12 beschrieben, zusammen [6]:

Molare Kapazität:
$$C^M = z * F \text{ [gmol}^{-1}\text{]} \quad (10)$$

Spezifische Kapazität:
$$C^m = \frac{C^M}{\sum_{AM} M} \text{ [Cg}^{-1}\text{]} \quad (11)$$

Spez. Kapazität Vollzelle

$$\frac{1}{C_{Zelle}^m} = \frac{1}{C_{Anode}^m} + \frac{1}{C_{Kathode}^m} [gC^{-1}] \quad (12)$$

Überspannungen

Wird die Spannung über der Stromstärke aufgetragen (U-I-Kennlinie), lässt sich erkennen, dass die Spannung mit zunehmender Stromstärke abnimmt. Bei genauer Betrachtung ist zu jedem Zeitpunkt eine Differenz zwischen den Spannungen der U-I-Kennlinie und der Gleichgewichtsspannung U^0 erkennbar (siehe Abbildung 3). Diese Differenz ($U^0 - U$) wird als Überspannung η bezeichnet. Die Steigung der U-I-Kennlinie beschreibt dabei den Innenwiderstand R_i , auch Polarisationswiderstand, der Zelle (siehe Gleichung 13).

Innenwiderstand:

$$R_i = - \frac{dU}{dI} [\Omega] \quad (13)$$

Die Überspannungen werden mit zunehmender Stromstärke größer und kommen durch thermische Verluste zustande, welche den elektrischen Wirkungsgrad einer Batteriezelle beeinflussen.

Die Überspannungen η werden im Wesentlichen von drei Prozessen beeinflusst, welche unterschiedlich schnell ablaufen. Ein Maß für die Geschwindigkeit des potenzialbestimmenden Vorgangs ist der fließende Strom. Geschwindigkeitsbestimmend ist immer der langsamste Prozess.

Die Aktivierungsüberspannung oder Durchtrittsüberspannung η_{akt} ist eine kinetische Hemmung des Ladungstransfers, welche an den Elektroden auftritt. Durchtrittsüberspannungen dominieren bei kleinen Strömen.

Bei großen Strömen ist der Transport von Reaktanden oder Produkten der geschwindigkeitsbestimmende Teilprozess. Der Stoffumsatz an den Elektroden ist dabei schneller, als Moleküle und Ionen über Diffusion nachgeliefert werden können. Die auftretenden Verluste werden daher auch als Diffusions- oder Konzentrationsüberspannung η_{konz} bezeichnet. Dieser Prozess findet ebenfalls wie die Aktivierungsüberspannung an der Elektrode beziehungsweise im Aktivmaterial der Elektrode statt.

Die dritte Art thermischer Verluste wird durch ohmsche Verluste η_{ohm} in den Zellbestandteilen wie beispielsweise dem Elektrolyten, dem Separator, den Elektroden oder den Stromableitern verursacht. Durch sie wird nicht nutzbare thermische Energie erzeugt, was die Erwärmung der elektrochemischen Zelle verursacht. Somit sind die drei beschriebenen Prozesse für den inneren Widerstand R_i verantwortlich. Reversible Elektrodenvorgänge wirken wie Blindwiderstände, da sie keine Wärme freisetzen. Zu ihnen zählen Kapazität durch Doppel-, Deck- und Adsorptionsschichten [6] [7].

Wirk- und Blindwiderstände wirken sich dabei vor allem bei Gleichströmen aus, wie sie auch in einer Batteriezelle entstehen. Bei Wechselstrom mit höheren Frequenzen verschwinden diese Widerstände bis zum Elektrolytwiderstand. Diese Eigenschaft wird auch für die elektrochemische Impedanzspektroskopie ausgenutzt [7].

Die U-I-Spannungskennlinie (siehe Abbildung 3) lässt sich in drei Bereiche (I, II und III) untergliedern, in welchen jeweils immer ein Verlustprozess dominieren kann. In Bereich I, bei kleinen Strömen, dominieren die Aktivierungsüberspannungen η_{akt} , in Bereich II die Ohm'schen Überspannungen η_{ohm} und bei großen Strömen (Bereich III) überwiegend die Diffusionsüberspannungen η_{konz} .

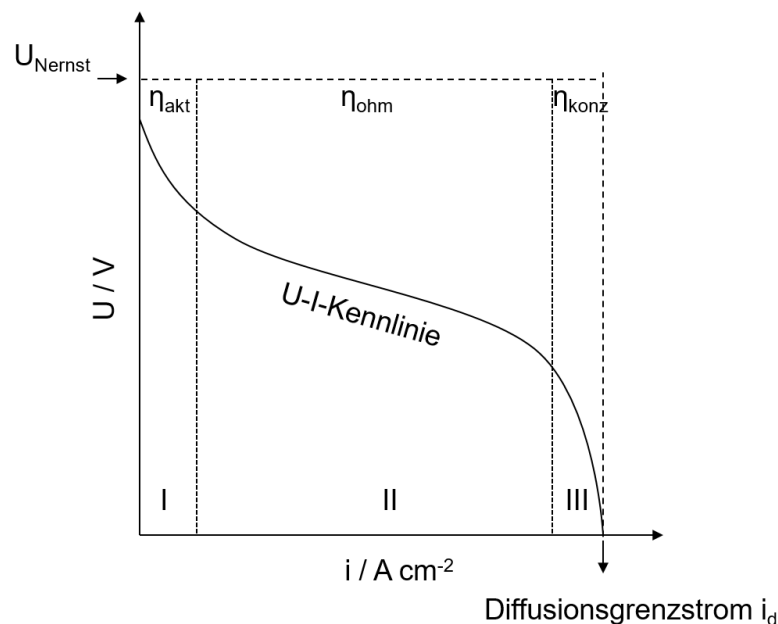


Abbildung 3: Schematische Darstellung der U-I-Kennlinie mit ihren Überspannungen, welche durch die verlustbehafteten Prozesse η_{akt} (Aktivierungsüberspannung), η_{konz} (Diffusionsüberspannung) und η_{ohm} (Ohm'sche Widerstände) verursacht werden. Für die Bereiche I, II und III kann dabei immer eine Überspannungsart dominieren
Diagramm in Anlehnung an [6].

1.1.3 Batteriekenngößen und wichtige Begriffe der Batterietechnik

Batteriekenngößen dienen der Charakterisierung von Batterien. Durch sie lassen sich sowohl Batterien untereinander vergleichen als auch der Zustand einer Batterie diagnostizieren.

Kapazität C

Die Menge an elektrischer Ladung, die ein Akkumulator abgeben bzw. aufnehmen kann, wird als Kapazität bezeichnet. Die reale Kapazität ist dabei abhängig von der Stromstärke I_x bei Ladung und Entladung, der oberen und unteren Spannungsgrenze, der Temperatur sowie von der Art und Menge an Aktivmaterial. Angegeben wird die Kapazität in Amperestunden [Ah] und kann mit Gleichung 14 berechnet werden [11].

$$C = Q_b = \int I_x dt [Ah] \quad (14)$$

Leistung P

Die Leistung P gibt die elektrische Energiemenge an, die pro Zeiteinheit aus einer Batterie entnommen werden kann. Sie ist das Produkt aus Strom und Spannung und wird in Watt [$W=1 VA$] angegeben [11].

$$P = U * I [W] \quad (15)$$

Energieinhalt E

Das Produkt aus Kapazität und (Nenn-)Spannung beschreibt den Energieinhalt einer Batterie (Gleichung 16). Der Energieinhalt E ist eine weitere Form, die nutzbare Energie eines elektrochemischen Systems anzugeben. Genauer gesagt gibt sie an, wie viel Arbeit in einem System gespeichert und somit theoretisch entnommen werden kann. Die theoretische Arbeit gibt dabei die mit dem Standardpotenzial maximal nutzbare Energiemenge an und wird in Wattstunden [Wh] angegeben [9].

$$E = C * U [Wh] \quad (16)$$

State of Charge (SOC)

Der Ladezustand einer Batterie wird auch als "State of Charge" (SOC) bezeichnet. Er beschreibt den Ladezustand Q_b einer Batterie zu einem Zeitpunkt bezogen auf die Nennkapazität C_N der Batterie. Der Ladezustand wird dabei in Prozent [%] angegeben und kann wie folgt berechnet werden [8]:

$$SOC = \frac{C_N - Q_b}{C_N} * 100 [\%] \quad (17)$$

Depth of Discharge (DOD)

Der Entladezustand (DOD) ist eine weitere Möglichkeit, den Zustand einer Batterie zu beschreiben. Er sagt aus, bis zu welchem Grad die Batterie entladen ist. Der DoD kann dabei mit Gleichung 18 berechnet werden und wird wie der SOC in Prozent [%] angegeben.

$$DOD = \frac{Q_b}{C_n} * 100 [\%] \quad (18)$$

State of Health (SOH)

Durch verschiedenste Degradationsprozesse können Batterien „altern“. Das bedeutet, dass sie über die Zeit im Vergleich zu ihrer ursprünglichen Kapazität kontinuierlich an Kapazität verlieren. Dadurch nehmen sowohl Energieinhalt als auch ihre Leistung ab. Ein Maß für den (Gesundheits-)Zustand ist der State of Health. Er ist das Verhältnis der momentanen Nennkapazität C_N zur maximale Kapazität C_{\max} einer Zelle oder Batterie (siehe Gleichung 19) [6] [11]. Für unterschiedliche Anwendungen darf die Degradation einen bestimmten Punkt nicht überschreiten, beziehungsweise darf ein Kapazitätsverlust erst nach einer bestimmten Zeit oder Anzahl an Ladezyklen unterschritten werden.

$$SOH = \frac{C_N}{C_{\max}} * 100 [\%] \quad (19)$$

C-Rate

Die C-Rate ist ein Maß für den Entlade- oder Ladestrom in Bezug auf die maximale Kapazität einer Batterie. Sie gibt an, welcher Zusammenhang zwischen der Entladung beziehungsweise Ladung einer Batterie und einer bestimmten Zeit besteht (siehe Gleichung 20). Eine C-Rate von nC bedeutet dabei die vollständige Entladung oder Ladung einer Batterie in $1/n$ Stunden. D.h. eine Batterie wird bei einem Entladestrom von $1C$ in einer Stunde komplett entladen [8]. Für eine Batterie mit einer Kapazität von 150 Ah beträgt der Entladestrom für $1C$ 150 A . Für eine Rate von $C/3$ 50 A .

$$I(nC) = n * \frac{C_N}{[h]} [A] \quad (20)$$

1.2 Die Lithium-Ionen-Batterie

Die Batterie ist eine galvanische Zelle. Mit ihr lässt sich chemische in elektrische Energie umwandeln. Eine Batteriezelle besteht aus zwei Elektroden, einem Separator und Elektrolyt. An den Elektroden finden die Redoxreaktionen statt und Energie wird gespeichert oder abgegeben. Eine kommerzielle Batterie besteht dabei aus mehreren dieser Zellen. Je nachdem, welches Aktivmaterial für die Elektroden der Zellen verwendet wird, können die ablaufenden Zellreaktionen reversibel oder nicht reversibel sein. Dadurch lassen sich zwei Batterie-Typen unterscheiden. Sind die Zellreaktionen nicht-reversibel, lässt sich die gespeicherte chemische Energie in der Batterie nur einmal in elektrische Energie umwandeln. Ein Aufladen der Zelle ist somit nicht möglich und die Batterie ist nach ihrem Gebrauch nutzlos. Dieser Typ wird als Primärbatterie bezeichnet. Sind die Zellreaktionen reversibel, spricht man von Sekundärbatterien oder Akkumulatoren. Dieser Typ ist wieder aufladbar und kann somit mehrfach verwendet werden. Ein dritter Batterietyp lässt sich durch die Auslagerung des Energiespeichers aus der Zelle unterscheiden. In der Zelle findet somit nur die Umwandlung der chemischen in elektrische Energie statt. Diesen Typ bezeichnet man als Tertiärbatterie. Zu diesem gehört beispielsweise die Redox-Flow-Batterie. Die Lithium-Ionen-Batterie gehört zu den Sekundärbatterien. Lithium-Ionen

als Ladungsträger eignen sich dabei durch ihre hohen realisierbaren Zellspannungen, welche im Vergleich zu anderen Batterietypen zu hohen Energiedichten führen. Lithium hat das negativste Standardpotenzial aller chemischen Elemente.

1.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle

Der schematische Aufbau einer Batteriezelle wird in Abbildung 4 verdeutlicht. Wie bereits beschrieben, besteht eine galvanische Zelle aus zwei Elektroden, einem Separator und dem Elektrolyten. Nachfolgend werden diese Komponenten kurz erläutert und anschließend das Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie verdeutlicht.

Negative Elektrode

Die negative Elektrode ist bei Batterien über die Oxidationsreaktion während des Entladevorgangs definiert. Sie ist während des Entladens somit die Anode. An ihrer aktiven Oberfläche findet die Elektronenabgabe (chemische Oxidationsreaktion) an den externen Stromkreislauf statt [7] [9]. Typische Aktivmaterialien für die negative Elektrode sind unter anderem Graphit und Lithium-Titanat (LTO).

Positive Elektrode

Die positive Elektrode ist über die Reduktionsreaktion während der Entladung einer Batterie definiert. Während des Entladevorgangs ist sie somit die Kathode. Sie nimmt das Elektron aus dem externen Stromkreis auf und wird dadurch reduziert (chemische Reduktionsreaktion) [7] [9]. Typische Aktivmaterialien für die positive Elektrode sind unter anderem Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) und Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxide (NMC).

Separator

Separatoren dienen der physischen Trennung der beiden Elektroden. Dabei soll ein Elektronenaustausch zwischen den beiden Elektroden über das Zellinnere vermieden und ein Kurzschluss verhindert werden (elektrische Isolierung). Neben der elektrischen Isolierung muss der Separator für Ionen durchlässig sein. Der Separator ermöglicht eine Trennung des ionischen Ladungstransports im Inneren der Zelle vom elektrischen Ladungstransport über den äußeren Stromkreislauf. Des Weiteren soll der Separator unter allen Betriebstemperaturen seine mechanische Stabilität behalten. Separatoren lassen sich aufgrund verschiedener Materialien, chemischer Beständigkeit, Porosität, Porengröße und Durchlässigkeit unterscheiden [8]. Als Separatormaterialien werden typischerweise dünne, mehrlagige und poröse Polymerfilme aus Polyethylen und Polypropylen verwendet.

Elektrolyt

Der Elektrolyt verbindet beide Elektroden einer Zelle miteinander und ermöglicht den Transport von ionischen Ladungsträgern. Je nach Zellsystem besteht dieser aus einem geeigneten Lösungsmittel mit darin gelösten Säuren, Laugen oder Salzen. Die Wahl des Lösungsmittels ist dabei stark vom angestrebten Spannungsbereich abhängig. Ungeeignete Lösungsmittel können Zersetzungsreaktionen mit anschließender Gasbildung auslösen. Weiterhin sind viele verwendete Lösungsmittel brennbar und hoch entzündlich. Für andere Anwendungen können überdies auch Fest-Elektrolyte verwendet werden. Diese sind für die Betriebstemperaturen der Zelle ionisch leitend [9]. Die Elektrodenmaterialien, genauer gesagt die Chemie zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt, bestimmen dabei den optimalen Elektrolyten. Vorzugsweise sollte dieser dabei über folgende Eigenschaften verfügen: die Bestandteile des Elektrolyten sollten reichlich verfügbar, umweltverträglich und widerstandsfähig gegenüber elektrischem, mechanischem und thermischem Missbrauch sein. Ferner sollte der Elektrolyt weder entflammbar noch giftig oder korrosiv gegenüber anderen Batteriekomponenten sein. Zudem sollte er eine hohe Phasenstabilität über einen großen Betriebsbereich (keine Verdampfung oder Kristallisation) sowie eine hohe elektrochemische Stabilität und gut benetzende Eigenschaften an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht besitzen [8].

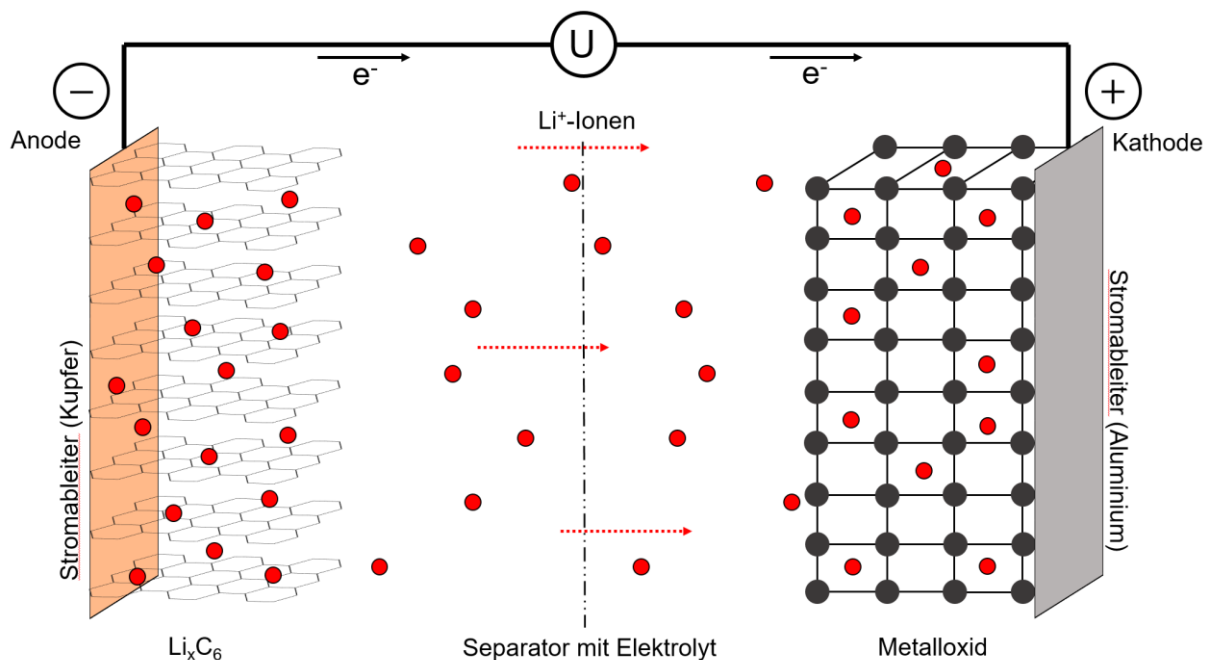
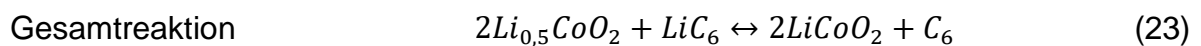
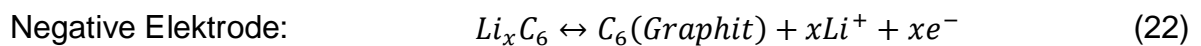
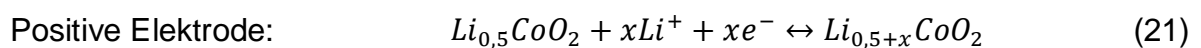


Abbildung 4: Schematischer Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle während des Entladungsschrittes. Erkennen lassen sich dabei die zwei Elektroden, der Separator, welcher die Zelle unterteilt, sowie wandernde Lithium-Ionen.

Funktionsweise einer Batteriezelle

Die Funktionsweise einer typischen Lithium-Ionen-Batteriezelle, wie sie kommerziell auch eingesetzt wird, soll am Beispiel einer Batteriezelle bestehend aus einer negativen Elektrode mit Graphit als Aktivmaterial und einer positiven Elektrode mit einem Übergangsmetalloxid als Aktivmaterial (beispielsweise LCO) erklärt werden. Zur Veranschaulichung dient hierzu Abbildung 4.

Die beiden Elektroden der Batteriezelle werden von einem Elektrolyten getränkt. Typischerweise besteht dieser in kommerziellen Anwendungen aus einer Lösungsmittelmischung von Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von drei Teilen EC zu sechs Teilen DEC, in der das Leitsalz LiPF_6 mit einer Konzentration von einem Mol pro Liter gelöst ist (1 molar). Für den Entladevorgang laufen die Reaktionen selbstständig ab. Dabei werden die in der Graphitstruktur gespeicherten Lithium-Ionen freigesetzt und gehen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht in den Elektrolyten über, in dem die Ionen zur gegenüberliegenden Elektrode diffundieren. Gleichzeitig wandert das beim Herauslösen freigewordene Elektron über den Stromableiter, für die negative Elektrode häufig Kupfer, über den äußeren Stromkreis zur positiven Elektrode und gelangt dort wieder über den Stromableiter, häufig Aluminium, in die Aktivmasse. Erreicht das Lithium-Ion die Kathodenseite, wird dieses an der Grenzschicht aufgenommen und in der Metalloxidstruktur interkaliert. Die Interkalation beschreibt hierbei die Einlagerung des Lithium-Ions in ein Wirtskristallgitter. Die Kristallstruktur des Wirtsmaterials wird dabei nicht zerstört. In kommerziellen sekundären Lithium-Ionen-Batterien befindet sich kein reines Lithiummetall. Die Lithium-Ionen werden zwischen zwei Wirtsmaterialien über Interkalation und Deinterkalation ausgetauscht. Man spricht auch von Rocking-Chair-Prinzip. Die ablaufenden Reaktionen können vereinfacht wie folgt beschrieben werden:



Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Im ersten Ladevorgang bildet sich durch eine Zersetzungsreaktion des Elektrolyten auf der Oberfläche der negativen Elektrode eine Schutzschicht, die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI), aus. Diese passiviert die Oberfläche und verhindert weitere Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten. Die SEI ist für die Lithium-Ionen durchlässig und verändert sich im Idealfall in den folgenden Lade- und Entladevorgängen nicht weiter. Obwohl bei der Zersetzungsreaktion Lithium-Ionen irreversibel verbraucht werden, was sich in einer schlechten Coulomb'schen Effizienz im ersten Zyklus

widerspiegelt, ist die SEI für die Stabilität und Zyklierbarkeit der Zellen von großer Bedeutung [6] [7] [8] [9] [11].

1.2.2 Aufbau einer Kompositelektrode

Essentieller Bestandteil einer Batteriezelle sind die Elektroden. Wie beschrieben enthalten die Elektroden die Aktivmaterialien, an deren Oberfläche die elektrochemische Reaktion stattfindet und in denen die chemische Energie gespeichert wird. Das Aktivmaterial muss dabei im direkten Kontakt mit dem metallischen Stromableiter stehen, um die Funktionsfähigkeit der Batterie sicherzustellen. Als übliche Form hat sich im industriellen und wissenschaftlichen Umfeld die Bauform der Kompositelektrode bewährt. Hierbei wird bei der Herstellung eine poröse Schicht auf dem metallischen Stromableiter aufgetragen. Als Komposite werden dabei poröse Schichten bezeichnet, die aus mehreren Komponenten mit unterschiedlichen Funktionen aufgebaut sind. Typische Kompositelektroden bestehen aus den folgenden vier Komponenten:

- Der Stromableiter: Er dient der mechanischen Stabilisierung und der elektrischen Leitung von Elektronen in und aus dem Zellsystem über einen Verbraucher. Meist werden hierfür Kupfer- und Aluminiumfolien eingesetzt.
- Das Aktivmaterial: Es ermöglicht die Reaktion und Speicherung von Energie. Häufig weisen die Aktivmaterialien jedoch sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf.
- Der Binder: Er hält die verschiedenen Komponenten in Kontakt und ist für die Flexibilität sowie die mechanische Integrität der Elektrode verantwortlich. In der Regel werden Polymer-Binder eingesetzt, die unter den herrschenden korrosiven Bedingungen stabil sind. Typische Beispiele hierfür sind Binder aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Cellulosesalze (Na-CMC).
- Das Leitadditiv: Es wird zugemischt, um eine gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit über die Dicke der porösen Elektrode zu gewährleisten und unterstützt damit die Elektronenleitung von den Aktivmaterialien zum Stromableiter. Üblicherweise werden als Leitadditive nanopartikuläre Kohlenstoffe eingesetzt.

Das Mischungsverhältnis, die Dicke der Schicht, die Porosität sowie die Partikelgrößen beeinflussen maßgeblich die Leistungsfähigkeit einer Batterie.

1.2.3 Betriebsstrategien

Um die Lebensdauer und die Leistungsfähigkeit einer Batterie zu optimieren, werden verschiedene Lade- und Entladetechniken angewandt. Im Folgenden wird auf die gängigste Technik, die sogenannte CC-CV-Methode eingegangen, da diese Relevanz für die Arbeit besitzt. Die CC-CV-Methode ist eine Kombination aus einer Ladung oder Entladung mit konstantem Strom (aus dem englischen Constant Current) gefolgt von einem Ladungs- oder Entladungsschritt bei einer konstanten Spannung (aus dem englischen Constant Voltage).

Die Batterie wird zunächst mit konstantem Strom zwischen den festgelegten Spannungsgrenzen geladen bzw. entladen. Bei Erreichen einer der festgelegten Spannungsgrenzen erfolgt die Ladung oder Entladung bei konstanter Spannung mit abnehmendem Strom. Der CV-Lade-/Entladevorgang wird entweder nach einer bestimmten Zeit oder bei Unterschreiten eines vorgegebenen Stromlimits beendet. Spannungsgrenzen sind notwendig, damit es zu keiner nicht-reversiblen Schädigung der Batterie kommt. Tiefenentladung und Überladung führen respektive zur Beschädigung des Aktivmaterials und zu unerwünschten Nebenreaktionen. Anzumerken ist, dass die Spannungsgrenzen nicht beliebig gewählt werden können. Sie hängen im Wesentlichen von verschiedenen Material- und Designparametern der Elektrode ab [7] [11]. Nachfolgend sind die Strom- und Spannungsverläufe einer CC-CV-Routine dargestellt. Dabei wird für die Darstellung die Spannung bzw. Strom über die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 5). Außerdem werden auch die zwei Bereiche in der Darstellung kenntlich gemacht.

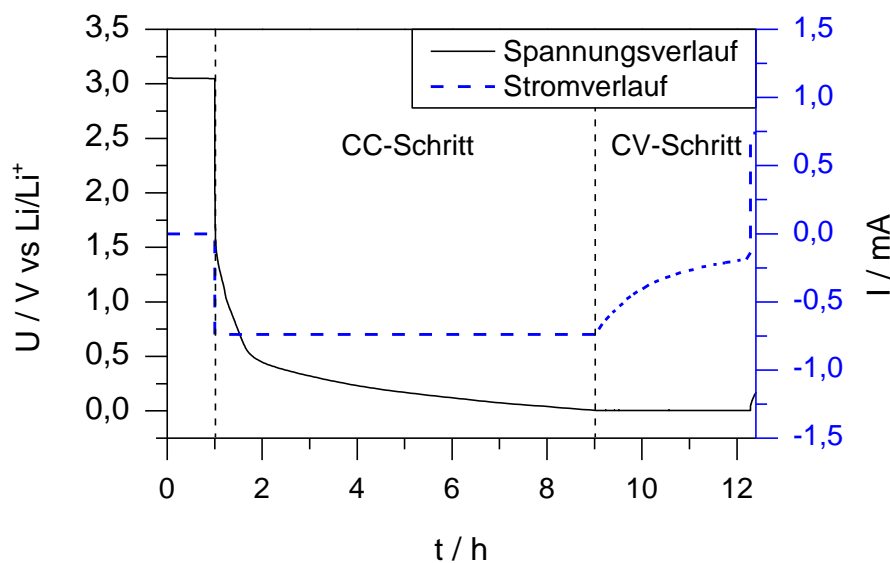


Abbildung 5: Darstellung des Spannungs- und Stromverlaufs über die Zeit t während der Lithiierung. Die CC-Entladung startet nach 1 Stunde. Nach 7 Stunden wird die Lithiierung mit einem CV-Schritt fortgeführt. Das Abklingen des Stroms ist deutlich zu erkennen. Nach 12 Stunden ist der Start des anschließenden Delithiierungsvorgangs angedeutet.

1.3 Silicium als alternatives Aktivmaterial für die negative Elektrode

Gegenwärtig kommerziell erhältliche Batterie-Zellen für mobile Anwendungen nutzen fast ausschließlich Graphit als negatives Elektrodenmaterial. Graphit ist für den Einsatz in Batterien technologisch fast ausgereizt. Das bedeutet, dass die heutigen Performanceparameter wie Speicherkapazität oder maximale Stromlasten bereits sehr dicht am theoretischen Limit liegen. Da die Nachfrage nach High-Performance-Lithium-Ionen-Batterien zu erschwinglichen Preisen zukünftig ansteigen wird, müssen vor allem für mobile Anwendungen neue Aktivmaterialien mit deutlich höheren Speicherkapazitäten (Energiedichten) entwickelt werden [12]. Derzeit stehen für die

negative Elektrode vor allem metallische Legierungen von Lithium im Fokus der Forschung. Beispiele für Metalle, die mit Lithium elektrochemisch legieren, sind unter anderem Aluminium (Al), Zinn (Sn), Silber (Ag), Antimon (Sb) und Silicium (Si). Aus diesen möglichen Aktivmaterialien sticht Silicium mit seiner theoretischen spezifischen Kapazität von 4200 mAh/g bei vollständiger Lithiierung zu $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ und einer spezifischen Kapazität von 3579 mAh/g zu $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ bei Raumtemperatur heraus [5] [12] [13] [14]. Im Vergleich weist Graphit mit nur 372 mAh/g eine relativ kleine spezifische Kapazität auf [5] [13]. Auf das Silicium als Aktivmaterial wird im Weiteren genauer eingegangen.

1.3.1 Vor- und Nachteile von Silicium als Aktivmaterial

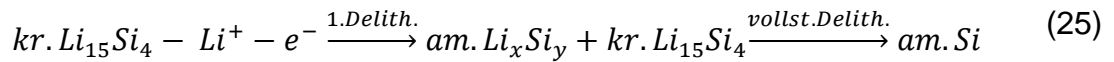
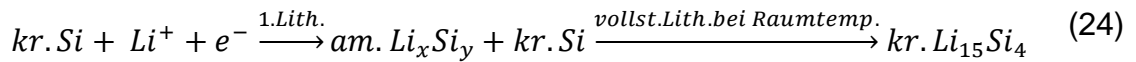
Als zukünftiges potenzielles Aktivmaterial könnte Silicium eine große Rolle spielen. Es besitzt bei Raumtemperatur mit 3579 mAh/g eine fast zehn Mal höhere Kapazität als Graphit (372 mAh/g) [5]. Darüber hinaus ist Silicium nicht giftig und als Ressource reichlich vorhanden [15]. Somit würde sich Silicium für den kommerziellen Einsatz in zukünftigen Lithium-Ionen-Batterien sehr gut eignen. Jedoch besitzt das Silicium auch negative Eigenschaften. Hierbei sind zwei Problempunkte von wesentlicher Bedeutung:

- Silicium hat als Halbleiter eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit als Graphit.
- Silicium dehnt sich um ca. 280 Vol.-% bei einer vollen Lithiierung bei Raumtemperatur aus.

Diese Volumenzunahme beeinflusst die Zyklierbarkeit und somit die Alterung von siliciumbasierten Anoden stark und geht auch mit einem starken Kapazitätsverlust einher [14]. Bedingt durch die starke Volumenausdehnung leiden Siliciumelektroden an mangelnder mechanischer Integrität, da die Bindermaterialien nicht in der Lage sind, die Volumenzunahme zu stabilisieren. Weiterhin vergrößert sich durch die Volumenzunahme die reaktive Oberfläche zum Elektrolyten, was in der Regel zu kontinuierlicher Elektrolytzersetzung und SEI-Bildung führt. Geringe Lebenszeiten und rapide abnehmende Nennkapazitäten sind die Folge [12] [16] [15]. Für eine flächendeckende Anwendung von Silicium in Batterien sind diese negativen Eigenschaften zu erforschen, um diese für ihren Einsatz in kommerziell erhältlichen Batterien vermeiden oder vermindern zu können. Mögliche Ansätze hierfür werden in Kapitel 1.3.3 beschrieben.

1.3.2 Elektrochemie des Siliciums

In den ersten Zyklen beim Betrieb einer Siliciumelektrode in einer Halb- oder Vollzelle lassen sich Änderungen im elektrochemischen Verhalten beobachten. Diese Änderungen resultieren aus einer Änderung des Materialgefüges des Siliciums. Diese Änderungen werden in den folgenden Gleichungen schematisch beschrieben:



Während des ersten Lithiierungsvorgangs bildet das kristalline Silicium mit Lithium eine amorphe Legierung. Im Partikel bildet sich eine scharfe Trennung beider Phasen aus, die sich in einem Spannungsplateau bemerkbar macht. Bei vollständiger Lithiierung bei Raumtemperatur kristallisiert die amorphe $Li_x Si_y$ -Phase zu kristallinem $Li_{15} Si_4$. Diese kristalline Li-Si-Phase sorgt für mechanische Spannungen im Material und wird oft mit Degradationserscheinungen in Verbindung gesetzt [17] [18]. Im anschließenden Delithiierungsvorgang bildet sich aus der kristallinen $Li_{15} Si_4$ -Phase eine amorphe $Li_x Si_y$ -Phase. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Reaktion über eine Phasengrenze im Material, was sich ebenfalls in einem Spannungsplateau ablesen lässt. Bei vollständiger Delithiierung bildet sich kein kristallines Silicium, sondern amorphes Silicium. Das Silicium bildet sich in den folgenden Zyklen immer zum amorphen Silicium zurück. Die Lithiierung erfolgt demnach in folgenden Zyklen nicht mehr über eine Phasengrenze zwischen amorpher $Li_x Si_y$ -Phase und kristallinem Si, sondern über einen Konzentrationsgradienten über das gesamte Partikel. Als Folge dessen lässt sich das Spannungsplateau des ersten Lithiierungsschritts nicht mehr beobachten [5] [19] [20].

1.3.3 Aktiv-Inaktiv-Ansatz zur Stabilisierung von siliciumhaltigen Elektroden

In dieser Arbeit werden Siliciumkompositpartikel untersucht. Diese basieren auf dem Aktiv-Inaktiv-Ansatz, bei welchem aktive und inaktive Spezies gleichzeitig vorhanden sind. Die inaktive Spezies soll dabei die Volumenausdehnung vermindern, beeinflusst jedoch nicht die Elektrochemie des Siliciums. Andererseits können durch die richtige Wahl inaktiver Spezies die negativen Eigenschaften des Siliciums, wie beispielsweise die schlechte elektrische Leitfähigkeit und die langsamere Diffusion des Li-Ions, beeinflusst und somit auch verbessert werden. In folgender Abbildung ist der Aufbau eines Materials nach dem Aktiv-Inaktiv-Ansatz schematisch dargestellt:

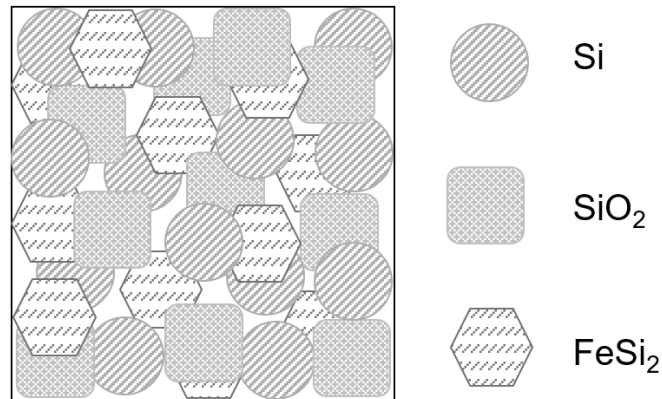


Abbildung 6: Vereinfachte Darstellung des untersuchten Kompositmaterials mit seinen Bestandteilen Silicium (Si), Siliciumdioxid (SiO₂) und Ferrosilicium (FeSi₂)

Das zu untersuchende Komposit besteht dabei aus Nano-Silicium als aktiver Phase. Basierend auf der theoretischen Grundlage von Obrovac besitzt das Komposit einen Volumenanteil von 40 Vol.-% Silicium, was zu einer theoretischen zu erwartenden Volumenausdehnung von 120 Vol.-% führt. Als weitere Spezies ist Siliciumdioxid (SiO₂) enthalten. Dieser Anteil wird für die verschiedenen Elektroden variiert. Das SiO₂ bildet während der ersten Lithiierung ein Lithiumsilicat Li₄SiO₄, das im Folgenden nicht wieder delithiiert werden kann. Ein weiteres Inaktivmaterial, dessen Volumenanteil für die verschiedenen Elektroden ebenfalls variiert wird, ist FeSi₂. In den folgenden Untersuchungen wird der Volumenanteil an Silicium bei 40 Vol.-% gehalten. Die Anteile an Li₄SiO₄ und FeSi₂ werden variiert. Hierbei soll untersucht werden, ob sich in Abhängigkeit der jeweiligen Anteile Eigenschaften wie Lithiumdiffusion, irreversible Kapazität und elektrische Leitfähigkeit beeinflussen lassen können. Der Ansatz geht von willkürlich verteilten n-Si-Partikeln in einer SiO₂-FeSi₂-Matrix aus. Dieser Ansatz wird als Zufallsmischungs-Modell (random mixture model; RM) bezeichnet. Weitere Verbesserungen der Eigenschaften von Kompositen könnten durch weiteres Zumischen inaktiver oder auch aktiver Phasen erreicht werden. Dies bedarf jedoch weiteren sorgfältigen Untersuchungen [17] [18].

1.4 Testzellen-Typen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Durchführung der Messungen zwei Batterie-Testzellen verwendet. Die sogenannte Swagelok-Zelle wurde dabei für das Vorzyklisieren der Elektroden verwendet. Anschließend wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie mit der ECC-Ref-Testzelle von EL-Cell durchgeführt. Nachfolgend werden diese zwei Testzellen genauer beschrieben.

1.4.1 Swagelok-Zelle

Die Swagelok-Zelle besteht aus einem Kunststoff-Mittelstück aus PEEK (Polyetheretherketon) mit zwei Öffnungen, die mit einem Gewinde versehen sind, sowie zwei Stahlbolzen, zwei Muttern, vier PTFE-Dichtringen, einer Feder und einem

Stempel aus Stahl. Um eine funktionsfähige (Halb-)Zelle zu erhalten, wird einer der Stahlbolzen so weit in das Mittelstück eingeführt, dass durch anschließendes Einlegen der Feder und des Stahl-Stempels die Oberfläche des Stempels bis zur halben Tiefe in das Mittelstück reicht. Anschließend wird der Freiraum zwischen Mittelstück und Bolzen mit zwei PTFE-Dichtringen abgedichtet und mit einer Mutter angezogen. Anschließend wird auf die horizontale Oberfläche des Stempels die Elektrode zentriert positioniert, ein Separator auf die Elektrode gelegt, welcher zur physischen Trennung der beiden Elektroden dient, und anschließend 30 μL Elektrolyt mit einer Pipette aufgetragen. Bei einer Halbzelle dient als Gegenelektrode Lithiummetall. Hierzu wird ein Lithiumblättchen mit demselben Radius wie die Elektrode mittig auf dem zweiten Stahlbolzen positioniert und anschließend ebenfalls in das Mittelstück eingeführt, mit zwei Dichtringen versehen und unter leichtem Zusammendrücken der zwei Stahlbolzen mit der zweiten Mutter fixiert. Die beiden Stahlbolzen dienen gleichzeitig als elektrische Kontaktierung. Hierfür befinden sich Anschlüsse für Bananenstecker auf ihrer Außenseite. Nach dem Zusammenbau kann die Swagelok-Zelle in einen Batterietester eingespannt werden.

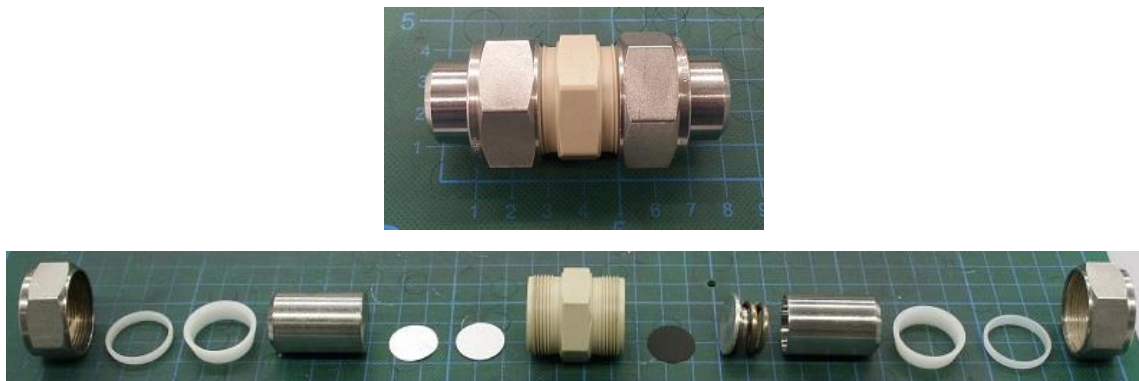


Abbildung 7: Die Abbildung zeigt eine Swagelok-Zelle. Oben: Zusammengebaut und voll funktionsfähig. Unten: In einer Explosionsdarstellung mit all ihren Bestandteilen

1.4.2 ECC-Ref von EL-Cell

Die ECC-Ref-Zelle der Firma EL-Cell ist eine Standard-Testzelle zur Charakterisierung von Lithium-Batteriesystemen. Sie ermöglicht außerdem die Messung mit einer Referenzelektrode, welche auch bei der Analyse der verschiedenen Arbeitselektroden in dieser Arbeit eingesetzt wird. Die Referenzelektrode ermöglicht dabei die Untersuchung der Arbeitselektroden ohne die störenden Einflüsse der Gegenelektrode. Beim Design der Testzelle wurden die Vorteile der in der Industrie standardisierten Knopfzellen aufgenommen, bei gleichzeitiger Vermeidung der Schwächen im alltäglichen Laborgebrauch. Die Testzelle eignet sich für Zyklovoltammetrien, Impedanzspektroskopien sowie Lebenszyklus-Analysen.

Die Testzelle ECC-Ref besteht dabei von außen betrachtet aus einer Halterung aus rostfreiem Stahl, dem Testzellen-Gehäuse und einem Kontaktpin für die

Referenzelektrode. Außerdem befinden sich sowohl am Oberteil als auch am Unterteil der Testzelle jeweils zwei elektrische Kontaktierungen.

Die Halterung verfügt über eine Fräsung, welche der richtigen Positionierung der Zelle in der Halterung dient. Die Feststellschraube verhindert zum einen das Herausrutschen der Testzelle aus der Halterung und zum anderen dient diese auch dem Schließen der Testzelle, indem das Gehäuseoberteil auf das Unterteil gepresst wird. An der Kontaktfläche zum Gehäusedeckel befindet sich zur Isolation eine Quarzglas-Halbkugel.

Die Testzelle besitzt ein Oberteil (Deckel) aus Stahl. Auf dessen Außenseite befindet sich zusätzlich ein Isolationsring aus PEEK, der bei Kontakt zwischen Halterung und Testzelle einen Kurzschluss vermeiden soll. Im Deckel befinden sich überdies noch zwei Kontakte für die elektrische Kontaktierung der Elektrode.

Das Gehäuse-Unterteil bietet Platz für die Isolationshülse mit integriertem Lithium-Referenzring und Glasfaser-Separator. Die Hülse wird zunächst außerhalb des Gehäuses zu einer funktionsfähigen Batteriezelle mit zwei Elektroden und Elektrolyt zusammengesetzt. Auf beiden Seiten der Hülse werden zwei Stempel angebracht. Bei dem Zusammenbau der Testzelle ist darauf zu achten, dass die Hülse in der vorgesehenen Vertiefung im Gehäuseunterteil positioniert wird. Dies dient auch der richtigen Positionierung des Kontaktplättchens für die Kontaktierung der Referenzelektrode. Zwischen dem Gehäusedeckel und dem auf der Oberseite befindlichen Stempel wird eine Feder mit Abstandszylinder positioniert. Hierfür befinden sich sowohl im Stempel als auch im Gehäuse-Oberteil entsprechende Vertiefungen. Die Feder sorgt beim Einspannen des Gehäuses in die Halterung für einen konstanten Anpressdruck [21].



Abbildung 8: Die Abbildung zeigt die in dieser Arbeit verwendete EI-Cell in zusammengebauter Form (oben) und in einer Explosionsdarstellung mit all ihren Bestandteilen.

1.5 Messmethoden

Nachfolgend wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden genauer eingegangen.

1.5.1 BaSyTec Cell Test System

Bei dem BaSyTec Cell Test System (CTS) handelt es sich um ein Batterietestgerät für die Forschung, Entwicklung, Qualitätskontrolle und Produktion von Zellen und Batterien. Hersteller ist die Firma BaSyTec. Das CTS ermöglicht das Erstellen von (individuellen) Testabläufen, die Kontrolle von Zell-Testsystemen, die Überwachung während des Betriebs und die Analyse von Versuchsergebnissen. Dabei wurde das CTS speziell für Einzelzellen optimiert. Für diese Arbeit wurde das BaSyTec Cell Test System nur zum Vorzyklisieren der Elektroden eingesetzt. Der Testplan wurde hierfür individuell an die zu untersuchenden Elektroden angepasst [22].

1.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Zur Charakterisierung eines elektrochemischen Systems, wie beispielsweise einer Batterie, wird häufig eine einfache Charakterisierungsmethode gewählt. Dabei handelt es sich um die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie (U-I-Kennlinie). Diese wird, wie bereits zuvor in Kapitel 1.1.2 beschrieben, durch elektrochemische Reaktionen, elektrische und ionische Leitfähigkeiten sowie Diffusionsprozesse beeinflusst [23]. Für das Verständnis von elektrochemischen Systemen ist die Aufschlüsselung der einzelnen Prozesse von großer Bedeutung. Ein geeignetes Verfahren hierfür stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dar. Dabei handelt es sich um eine zerstörungsfreie, in-situ Untersuchungsmethode, mit der die verschiedenen ablaufenden Prozesse aufgrund ihrer unterschiedlichen Relaxationszeiten aufgelöst werden können.

Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird in das zu untersuchende System ein sinusförmiges Anregungssignal eingebracht, aus dem ein ebenfalls sinusförmiges Antwortsignal mit derselben Frequenz ($\omega = 2\pi f$), jedoch mit unterschiedlicher Amplitude \hat{A} und Phasenverschiebung φ resultiert. Das Anregungssignal wird nicht nur über eine Frequenz (Impedanzanalyse), sondern über einen Frequenzbereich (Impedanzspektroskopie) in das zu untersuchende System eingebracht. Für die Impedanzspektroskopie lassen sich zwei Methoden unterscheiden: die potentiostatische und die galvanostatische Methode. Bei der potentiostatischen Methode wird das System durch ein Spannungssignal mit vorgegebenem Frequenzbereich und vorgegebener Amplitude angeregt und das zu untersuchende System antwortet mit einer Stromantwort. Bei der galvanostatischen Methode verhält es sich genau umgekehrt. Auf ein Stromsignal folgt eine Spannungsantwort.

Anregungs- und Antwortsignal lassen sich mathematisch für die potentiostatische Methode wie folgt beschreiben:

Anregungssignal: $u(t) = \hat{U}_m \sin(\omega t)$ (26)

Antwortsignal: $i(t) = \hat{I}_m \sin(\omega t + \varphi)$ (27)

Dabei stellen $u(t)$ und $i(t)$ die zeitlich veränderlichen Amplituden, \hat{U}_m und \hat{I}_m die maximalen Amplituden der Spannung und des Stroms dar. Die Kreisfrequenz wird durch $\omega = 2\pi f$ beschrieben und φ stellt die Phase dar. Über die Stromantwort können nun induktive, resistive und kapazitive Eigenschaften des Systems bestimmt werden. Liegt keine Phasenverschiebung vor, handelt es sich um einen ohmschen Widerstand (resistiv). Kommt es zu einer positiven Phasenverschiebung ($+\frac{\pi}{2}$), handelt es sich um ein induktives Verhalten. Kapazitäten machen sich über negative Phasenverschiebungen ($-\frac{\pi}{2}$) bemerkbar. Ausdrücken lassen sich die verschiedenen Impedanzelemente Z_i wie folgt:

- der Ohm'sche Widerstand: $Z_{\text{Widerstand}} = R$
- die Kapazität: $Z_{\text{Kapazität}} = \frac{1}{i\omega C}$ und
- die Induktivität: $Z_{\text{Induktion}} = i\omega L$

Je nach Anordnung dieser Elemente ergeben sich die sogenannte Reihen- oder die Parallelschaltung. In der Reihenschaltung werden die verschiedenen Elemente hintereinander aufgereiht. Der Gesamtwiderstand ergibt sich dabei wie folgt:

$$Z_{\text{ges}} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (28)$$

Werden die Elemente nebeneinander aufgereiht, liegt eine Parallelschaltung vor. Der Gesamtwiderstand hier lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\frac{1}{Z_{\text{ges}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (29)$$

Unter Verwendung der Euler'schen Beziehung $e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \sin \varphi$ lässt sich mit Hilfe der Laplace-Transformation die Betrachtung der Impedanz auf den Frequenzbereich verlagern. Der Betrag der Impedanz ergibt sich somit aus dem Realteil (resistive Eigenschaften) und dem Imaginärteil (induktive und kapazitive Eigenschaften). Mathematisch lässt sich dies wie folgt beschreiben:

$$Z(\omega) = \text{abs}[Z(\omega)]e^{i\varphi} = \text{abs}[Z(\omega)](\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (30)$$

Der Betrag der Impedanz ergibt sich dabei aus:

$$\text{abs}[Z] = \sqrt{(Z')^2 + (iZ'')^2}, \quad \text{mit } Z' = \text{abs}[Z]\cos \varphi, \quad Z'' = \text{abs}[Z]\sin \varphi \quad (31)$$

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird über einen breiten Frequenzbereich durchgeführt, welcher Frequenzen im Bereich von mHz bis MHz umfasst. Zur Darstellung werden häufig das Bode-Diagramm (Absolutwert der Impedanz und Phasenverschiebung aufgetragen über der Frequenz) oder das Nyquist-Diagramm (Imaginärteil aufgetragen über dem Realteil der Impedanz) verwendet (siehe Abbildung 9). Für das Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil meist über die negativen Werte aufgetragen, da kapazitive Effekte in den meisten Fällen für elektrochemische Systeme einen wichtigeren Beitrag für die Analyse eines Systems liefern. [23] [24] [25] [26]. In Abbildung 9 lässt sich der typische Verlauf eines Nyquist-Plots erkennen. Deutlich sichtbar sind der halbkreisförmige Verlauf mit anschließendem fast linearen Verlauf mit großer Steigung. Die Frequenz nimmt dabei bei Betrachtung des Verlaufs von links nach rechts ab. Das dargestellte Messergebnis weist einen Frequenzbereich von 4 MHz bis 10 mHz auf.

Für die Auswertung der Impedanzspektren eignet sich das Erstellen von elektrischen Ersatzschaltbildern, auch electrical equivalent circuit (EEC) genannt. Ausführlicher wird hierauf in Kapitel 1.5.4 eingegangen.

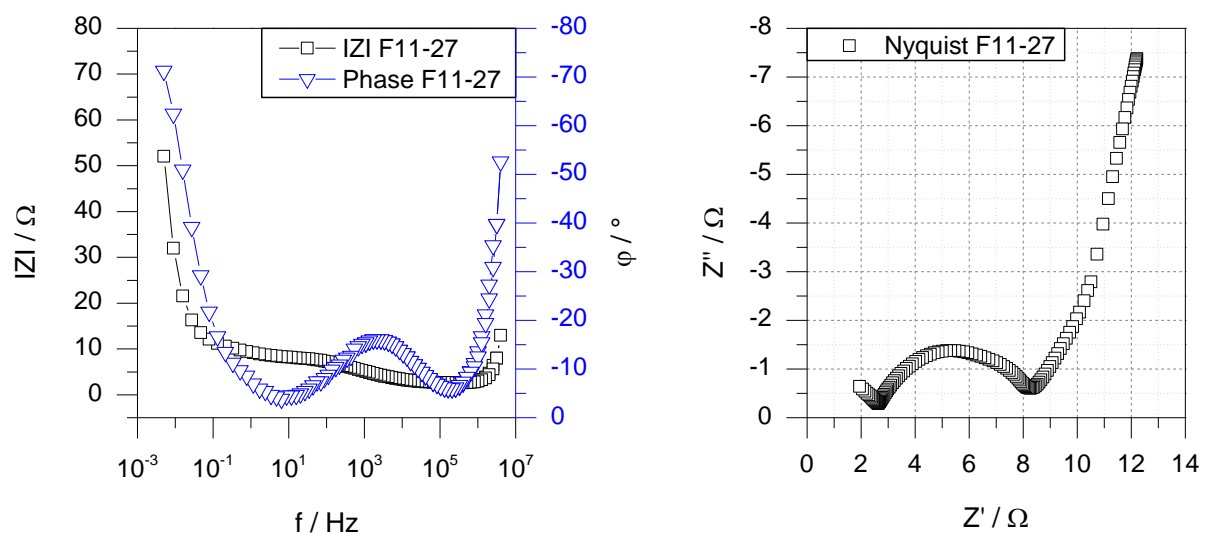


Abbildung 9: Darstellung eines Messergebnisses einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie in einem Bode-Diagramm (links) und einem Nyquist-Diagramm (rechts). Beide Diagramme zeigen dabei dasselbe Messergebnis, jedoch unterscheidet sich die Darstellung deutlich. Im Bode-Diagramm wird die absolute Impedanz $|Z|$ wie auch die negative Phasenverschiebung φ über die Frequenz aufgetragen.

1.5.3 Distribution of Relaxation Times (DRT)

Aussagen über das elektrochemische Verhalten lassen sich über die Relaxationszeit τ und die Amplitude $\gamma(\tau)$ der Prozesse treffen. Dabei lassen sich jedoch die Relaxationszeiten der verschiedenen Prozesse nicht direkt messen, da sich die Relaxationszeiten bei einer gegebenen Frequenz mit denjenigen der darunter und darüber liegenden Frequenzen überschneiden. Um die Relaxationszeiten berechnen zu können, werden die Daten der Impedanzmessung und folgende Gleichung benötigt:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{pol}(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1 \quad (32)$$

Dabei ist $\gamma(\tau)$ die Verteilung der Relaxationszeit, $Z(\omega)$ sind die Impedanzdaten, R_0 ist der ohmsche Teil der Impedanz, welcher frequenzunabhängig ist, $Z_{pol}(\omega)$ ist der Anteil der Polarisation und R_{pol} ist der Polarisationswiderstand der Impedanz.

Dabei wird ein Ersatzschaltbild mit unendlich vielen RC-Elementen angenommen. Bei einem RC-Element handelt es sich um die Parallelschaltung eines Widerstands mit einem Kondensator. Die Elemente lassen sich mathematisch auch als Summe wie folgt darstellen:

$$Z_{pol}(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{R_{pol,k}}{1+j\omega\tau_k} = R_{pol} \sum_{k=1}^N \frac{\gamma_k}{1+j\omega\tau_k}; \quad \sum_{k=1}^N \gamma_k = 1 \quad (33)$$

$R_{pol,k} = \gamma_k R_{pol}$ entspricht dem rein ohmschen Polarisationswiderstand und $\tau_k = RC$ der Relaxationszeit des k -ten RC-Elementes, ω entspricht der Kreisfrequenz, N ist die Anzahl der RC-Elemente und j ist der imaginäre Anteil. Die infinite Anzahl an RC-Elementen hat dabei keine physikalische Bedeutung, sondern soll nur die Dynamik des Systems wiedergeben. Eindeutige Prozesse mit einer signifikanten Relaxationszeit würden als senkrechter Strich in einem $\gamma(\tau)$ -Diagramm sichtbar sein (Abbildung 10 a)). Da für einzelne Prozesse häufig keine eindeutigen Zeitkonstanten vorliegen, werden die Prozesse als Glockenkurve (Gaußverteilung) dargestellt (siehe Abbildung 10 b)).

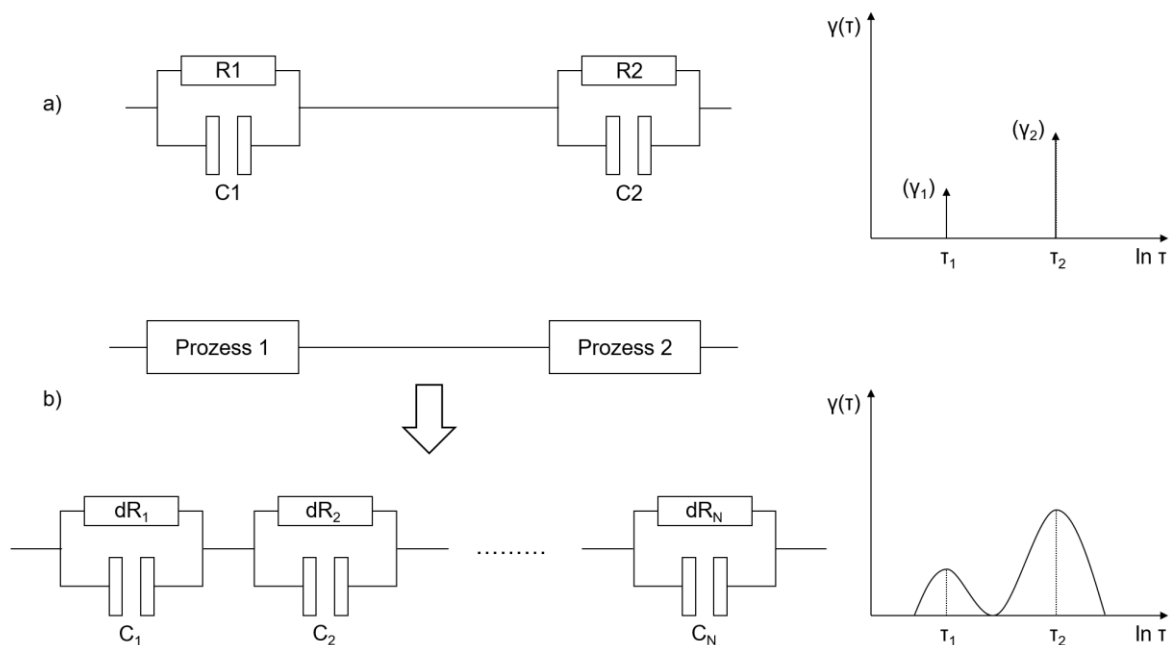


Abbildung 10: Beispielhafte Darstellung einer idealen (a) und einer realen Relaxationsverteilung (b). Die Relaxationsverteilung idealer Prozesse würde dabei durch einen senkrechten Strich bei der entsprechenden Frequenz dargestellt werden (siehe a)). Für reale Prozesse ist die Zuordnung zu einer Frequenz nicht möglich, weshalb diese mit einer Gauß-Verteilung dargestellt werden (siehe b)).

Mit Hilfe der unendlich vielen RC-Elemente über einen festgelegten Frequenzbereich wird nun versucht die Dynamik des Systems nachzustellen. Dabei wird auch die Anzahl an RC-Elementen auf ein Minimum reduziert, um daraus auf die Anzahl an ablaufenden Prozessen zu schließen. Da das DRT eine bessere Auflösung der vorhandenen Prozesse im Frequenzbereich über die Relaxationszeiten als das Nyquist-Diagramm liefert, kann das DRT sehr hilfreich bei der Erstellung von Ersatzschaltbildern sein [27] [28] [29].

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt die Verteilung von Relaxationszeiten für ein reales System. Es lassen sich eindeutig zwei Peaks ablesen. Hierbei besitzt ein Peak eine breite Verteilung von Relaxationszeiten über einen Frequenzbereich von $0,9 \times 10^{-1}$ Hz bis 6×10^4 Hz und wirkt wie eine Überlagerung mehrerer Einzelpeaks, die sich jedoch nicht auflösen lassen. Hierbei wird eine Schwäche der Auswertung deutlich. Die Verteilungsfunktion wird über ein numerisches Verfahren abgeleitet. In den numerischen Prozess fließen Gewichtungsfaktoren und Regularisierungsparameter ein, um die Konvergenz der numerischen Lösung zu stabilisieren. Die Auswahl dieser Parameter hat einen Einfluss auf die Frequenzauflösung der Verteilungsfunktion. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine höhere Frequenzauflösung der Verteilungsfunktion nicht automatisch zu einer besseren physikalischen Beschreibung des Gesamtsystems führt [30] [31]

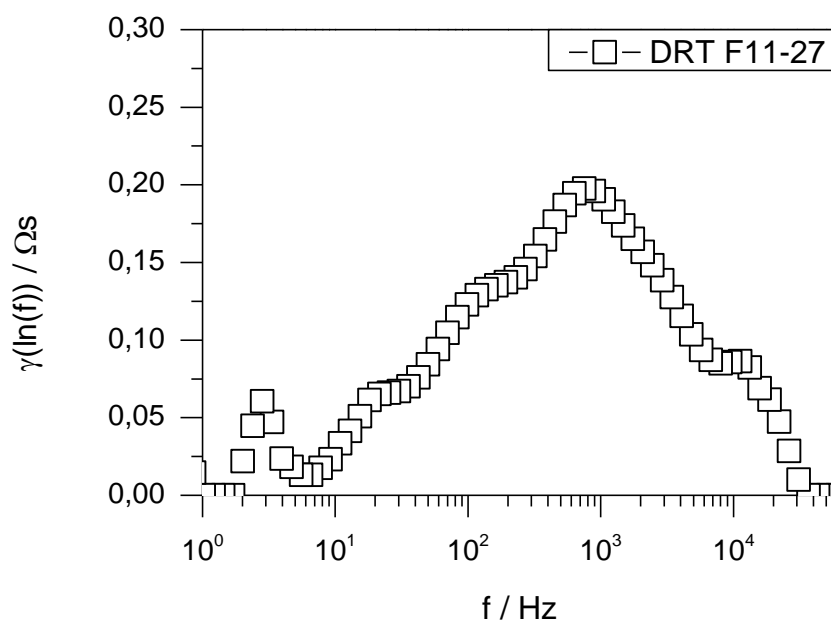


Abbildung 11: Berechnete Verteilung der Relaxationszeiten für ein Impedanzspektrum über einen Frequenzbereich von 0,9 Hz bis 60 kHz. Es lassen sich deutlich zwei separate Peaks erkennen. Wobei sich der größere über einen großen Frequenzbereich erstreckt und wie eine Überlagerung aus mehreren Einzelpeaks wirkt.

1.5.4 Electrical Equivalent Circuit Model (EEC)

Für die Erstellung des EEC kann das Diagramm aus der DRT-Berechnung zu Hilfe genommen werden und entsprechend der Anzahl an aufgelösten Prozessen die

identische Anzahl an RC-Elementen verwendet werden. Für ein elektrochemisches EEC werden diese RC-Elemente, welche in Reihe geschaltet werden, noch durch einen vorgeschalteten ohmschen Widerstand, den Elektrolytwiderstand, ergänzt. Zusätzlich kann diesem noch eine Spule bei Vorhandensein sichtbarer Induktivitäten im Bode-Diagramm vorgeschaltet werden. Abgeschlossen wird das EEC mit einem Diffusionselement für die Lithiierung und Delithiierung [23] [24] [25]. Auf die einzelnen Glieder wird im Folgenden genauer eingegangen.

Bei vielen Impedanzspektren lässt sich sowohl im Bode-Diagramm als auch im Nyquist-Diagramm bei sehr hohen Frequenzen ein induktives Verhalten erkennen (Phasenverschiebung 90°). Dieses wird im Ersatzschaltbild durch eine Spule repräsentiert. Das induktive Verhalten kann dabei beispielsweise durch Kabel verursacht werden. Die Impedanz der Spule wird mathematisch mit $Z_L = j\omega L$ beschrieben. Die Einheit des Parameters L ist Henry (H). Lässt sich kein induktives Verhalten feststellen, kann auf die Spule zu Beginn des Ersatzschaltbildes verzichtet werden.

Die Impedanz eines homogenen Leiters weist dieselben Eigenschaften wie ein elektrischer Widerstand auf. Die Impedanz ist dabei frequenzunabhängig. Diese Eigenschaften lassen sich zum einen in Elektrolyten aber auch an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht beobachten. Beschrieben wird diese Impedanz über $Z_0 = R$ und hat die Einheit Ω . Für das resistive Verhalten lässt sich keine Phasenverschiebung feststellen.

In elektrochemischen Systemen sind häufig Grenzschichten oder Doppelschichten vorhanden. Diese haben häufig dieselben Eigenschaften wie ein Kondensator und können dadurch auch durch diesen dargestellt werden. Kapazitives Verhalten geht mit einer Phasenverschiebung von $\varphi = -90^\circ$ einher. Die Impedanz des Kondensators kann dabei mit $Z_C = 1/j\omega C$ beschrieben werden. Die Einheit des Parameters C ist Farad (F).

Ein weiteres kapazitives Element ist das Constant Phase Element (CPE). Es ermöglicht Phasenverschiebungen von weniger als 90° , wie sie häufig auch in realen elektrochemischen Systemen vorkommen können. Das CPE-Element wird über $Z_{CPE} = 1/(\omega_0 V (j\omega/\omega_0)^a)$ beschrieben. ω/ω_0 stellt dabei einen Normalisierungsfaktor dar, durch welchen das CPE-Element in der Software Thales der Firma Zahner Elektrik GmbH erweitert wurde. Dieser Faktor ermöglicht die Verwendung des Parameters V mit der Dimension F. Für ω_0 lässt sich eine Bezugsfrequenz einsetzen. Der Exponent a ist dimensionslos und kann Werte von $1 < a$ annehmen. Für $a = 1$ verhält sich das CPE-Element wie ein idealer Kondensator. Bei Werte für $a < 1$ stellt das CPE-Element einen verlustbehafteten Kondensator dar. Das Element wird häufig für Modelle poröser Elektroden eingesetzt.

Paralleles Auftreten von kapazitiven und resistiven Verhalten kann mit Hilfe des sogenannten RC-Elements dargestellt werden. Dabei handelt es sich um die Parallelschaltung eines Ohm'schen Widerstands und eines Kondensators. Bei dem

Kondensator kann es sich dabei sowohl um einen idealen Kondensator als auch um das CPE-Element handeln.

Die Diffusion kann je nach Verhalten des realen Systems durch eine Vielzahl von verschiedenen Diffusionselementen dargestellt werden. Auf das in dieser Arbeit eingesetzte Diffusionselement wird in Kapitel 2.3.7 eingegangen.

1.5.5 Zyklovoltammetrie (Linear Sweep Voltammetry)

Mit der Zyklovoltammetrie lassen sich potenzialabhängige Phasengrenzflächenreaktionen, wie beispielsweise Adsorptionsprozesse, an den Elektroden untersuchen und veranschaulichen. Hierfür wird, ausgehend von einem Startpotenzial U_i , der Elektrode eine sich zeitlich linear ändernde Potenzialrampe vorgegeben. Die konstante Vorschubrate (sweep rate v) wird dabei in Volt pro Sekunde [V/s] angegeben und bewegt sich zwischen einer oberen (U_{\max}) und einer unteren (U_{\min}) Potenzialgrenze. Durch das sich ändernde Potenzial an der Elektrode verändern sich einerseits die Konzentration der vorhandenen Spezies und andererseits die Dicke der Diffusionsschicht über die Zeit. Durch die Aufzeichnung des Stromes I über das Potenzial werden bei Vorhandensein einer Spezies, die eine reversible Redoxreaktion aufweist, mindestens zwei Strompeaks bei dem jeweiligen charakteristischen Potenzial sichtbar. Der Strom wird dabei weitestgehend durch die Ladungstransferreaktion kontrolliert (Durchtrittskontrolle). Mit der Cyclovoltammetrie können jedoch nicht nur die Produkte elektrochemischer Reaktionen nachgewiesen werden, sondern auch Zwischenstufen dieser Reaktionen. Durch eine Erhöhung der Vorschubrate verringert sich der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf den Stromverlauf. Peaks von Zwischenreaktionen können so mit den Hauptpeaks verschmelzen. Des Weiteren kann sich auch die Amplitude der Hauptpeaks durch die Zunahme des Stroms und somit durch eine Abnahme der übertragbaren Ladungsmenge verändern, da bei größeren Strömen die Überspannungen zunehmen. Gleichzeitig wächst mit erhöhter Vorschubrate die Potenzialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktions-Peak. [10] [32].

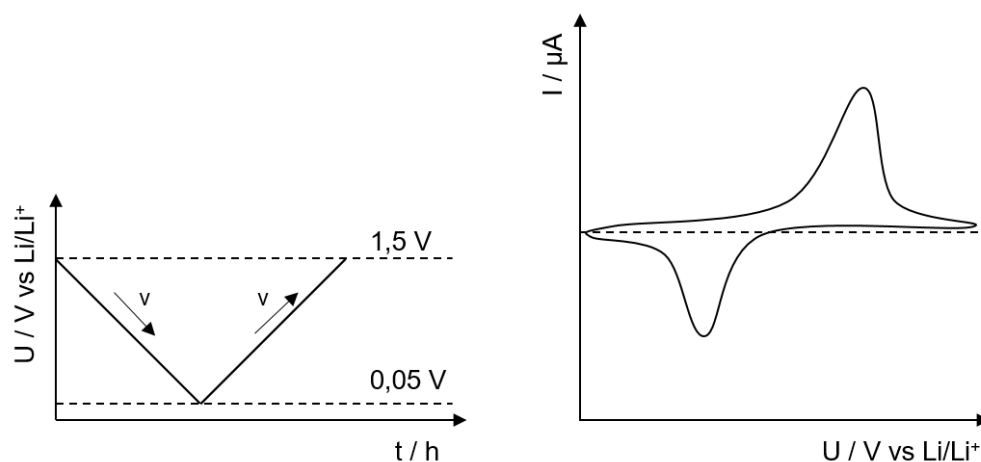


Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung der verwendeten Potenzialrampe bei verschiedenen Vorschubraten v (links) sowie die vereinfachte Darstellung des Ergebnisses der Zyklovoltammetrie mit einem Reduktions- und einem Oxidationspeak

2 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird das Vorgehen zur Messung der Compositeigenschaften behandelt. Zunächst werden die zu untersuchenden Materialzusammensetzungen vorgestellt und anschließend an einem Beispiel die verschiedenen Verfahren und die jeweiligen Ergebnisse veranschaulicht.

2.1 Zusammensetzung der Kompositpartikel für die Untersuchung

Alle zu untersuchenden Silicium-Kompositmaterialien enthalten die drei Bestandteile Silicium (Si), Siliciumdioxid (SiO_2) und Ferrosilicium (FeSi_2). Dabei unterscheiden sie sich durch ihre Zusammensetzung und einen Prozessparameter aus der Herstellung, die Mahlzeit. Abbildung 13 und Tabelle 1 soll einen Überblick über alle zu untersuchenden Composite geben. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wird der Volumenanteil an Silicium für alle Zusammensetzungen, bis auf zwei Ausnahmen, bei 40 Vol.-% konstant gehalten. Unterscheiden lassen sie sich nur durch die veränderten Volumenanteile an Siliciumdioxid und Ferrosilicium (Materialzusammensetzung F8 bis F11). Zusätzlich werden zwei Composite mit identischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Mahldauer verglichen (Materialzusammensetzung F5 bis F7).

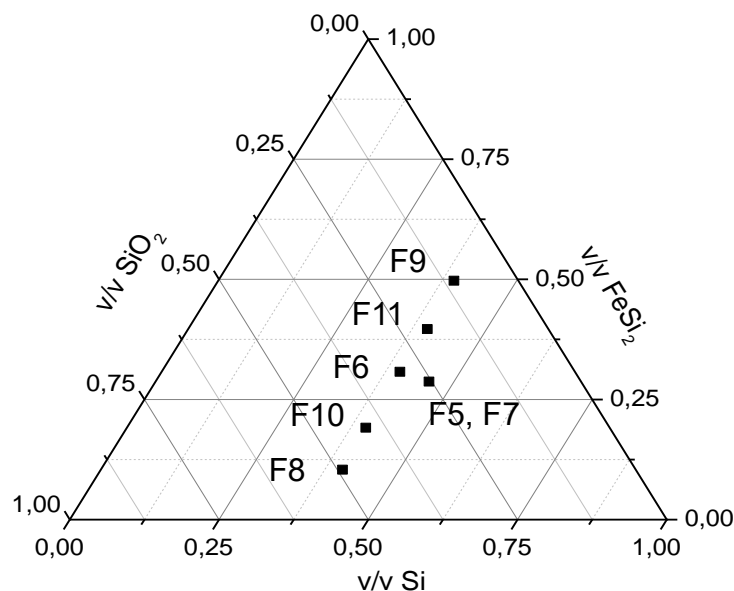


Abbildung 13: Darstellung eines Ternärdiagramms aus dem die Kompositzusammensetzungen sowie die dazugehörigen Bezeichnungen abgelesen werden können. Die Composite F6 und F8 - F11 besitzen den gleichen Volumenanteil an Silicium mit 40 Vol.-% und variierende Anteile von FeSi_2 und SiO_2 zwischen 10 Vol.-% und 50 Vol.-%. F5 und F7 weisen die gleiche Zusammensetzung, jedoch unterschiedliche Mahlzeiten auf.

Tabelle 1: Enthalten sind die genauen Volumenanteile der einzelnen Kompositbestandteile aus Abbildung 13 sowie die entsprechenden Mahlzeiten aus der Herstellung

| Material-bezeichnung | Volumenanteil an Silicium | Volumenanteil an Siliciumdioxid | Volumenanteil an Ferrosilicium | Mahldauer |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| F5 | 45,8 % | 25,5 % | 28,7 % | 30 h |
| F6 | 40 % | 30 % | 30 % | 40 h |
| F7 | 45,8 % | 25,5 % | 28,7 % | 40 h |
| F8 | 40 % | 50 % | 10 % | 40 h |
| F9 | 40 % | 10 % | 50 % | 40 h |
| F10 | 40 % | 40 % | 20 % | 40 h |
| F11 | 40 % | 20 % | 40 % | 40 h |

Die positiven Eigenschaften für die negative Elektrode werden im Folgenden kurz aufgezeigt.

Silicium (Si) stellt das eigentliche Aktivmaterial dar. Durch einen Volumenanteil von 40% soll die bei der Lithiierung auftretende Volumenausdehnung begrenzt und mechanische Integrität erhöht werden.

Siliciumdioxid (SiO_2) nimmt in kristalliner Form nicht an reversiblen Reaktionen mit Lithium teil. Eine häufige Annahme ist, dass es im relevanten Spannungsbereich irreversibel mit Lithium zu Li_4SiO_4 reagiert. Durch die Vermahlung und den dabei entstehenden Energieeintrag kann sich amorphes SiO_2 bilden. Dieses kann mit Lithium reversibel über die Verbindung $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ reagieren. Beide Lithiumsilikate können aufgrund ihrer Molekularstruktur zur ionischen Leitfähigkeit im Kompositmaterial beitragen [33].

Eisen (Fe), welches während des Mahlprozesses mit Silicium zu FeSi_2 reagiert, soll die elektrische Leitfähigkeit des Kompositmaterials erhöhen. Gleichzeitig wird auch vermutet, dass Metalle wie Eisen oder Aluminium die Kapazitätsverluste durch die irreversible Bildung von Li_4SiO_4 während des ersten Zyklus vermindern können.

2.2 Elektroden für die Untersuchung

Für die Untersuchung wurden vorgefertigte Elektrodenschichten zur Verfügung gestellt. Die Elektrodenschichten bestehen aus 80 Gew.-% Siliciumkomposit, 12 Gew.-% Leitruss (Super P) und 8 Gew.-% Lithium-Polyacrylatbinder als Bindemittel. Die Rezeptur aller Elektrodenschichten ist dieselbe. Unterschiedlich sind hier nur die Kompositzusammensetzungen (siehe Kapitel 2.1). Außerdem wurden die Suspensionsviskositäten nicht miteinander verglichen, was beim Trocknen der Schichten zu leichten Variationen in der Schichtdicke führen kann.

Für die Versuche wurden kreisrunde Elektroden-Coins mit einem Durchmesser von 18 mm benötigt. Diese wurden unter Zuhilfenahme eines Stanzstempels von Hand aus den Elektrodenschichten herausgestanzt.

2.3 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Das weitere Vorgehen ist für alle Elektroden identisch und soll nun anhand einer Elektrode repräsentativ aufgezeigt werden. Hierfür wird das Komposit F6 verwendet.

2.3.1 Vermessen der Elektrode

Im Anschluss an das Stanzen der Elektrode muss zunächst für das Vorkonditionieren im BaSyTec CTS die theoretische Nennkapazität ($C_{\text{theor.}}$) ermittelt werden. Hierfür wird das Gewicht der auf der Elektrode aufgetragenen Aktivmasse (AM) benötigt. Dies macht ein Abwiegen der Elektrode erforderlich. Das Gewicht der ausgestanzten Elektrode mit einem Radius von $r = 18 \text{ mm}$ beträgt $m_{\text{Elektrode},18} = 0,05750 \text{ g}$. Anschließend kann die Masse der Elektrodenschicht (m_{schicht}) bestimmt werden. Hierzu wird zunächst noch das Gewicht der Kupferfolie benötigt. Dieses muss von der Elektrodenmasse abgezogen werden. Über eine Mehrfachmessung wird das durchschnittliche Gewicht der Kupferfolie für einen Durchmesser von ebenfalls $r = 18 \text{ mm}$ ($m_{\text{Kupfer},18}$) bestimmt. Die Messergebnisse und die Ermittlung des Durchschnittsgewichts der Kupferfolie ($r = 18 \text{ mm}$) werden nachfolgend aufgeführt:

Tabelle 2: Mehrfache Gewichtsbestimmung der verwendeten Kupferfolie mit einem Radius von $r = 18 \text{ mm}$ zur Mittelwertsbestimmung

| Probe | Masse Kupferfolie ($r = 18 \text{ mm}$) |
|-------|---|
| 1 | $M_{K,18,1} = 0,04869 \text{ g}$ |
| 2 | $M_{K,18,2} = 0,04873 \text{ g}$ |
| 3 | $M_{K,18,3} = 0,04865 \text{ g}$ |
| 4 | $M_{K,18,4} = 0,04875 \text{ g}$ |

Aus dem Gewicht der vier Proben wird nun der Mittelwert gebildet (siehe Gleichung 34). Dieses Gewicht der verwendeten Kupferfolie mit einem Durchmesser von $r = 18 \text{ mm}$ kann auch für alle weiteren Materialzusammensetzungen angenommen werden, da für alle Elektroden die gleiche Kupferfolie verwendet wurde.

$$m_{\text{Kupfer},18} = \frac{m_{K,18,1} + m_{K,18,2} + m_{K,18,3} + m_{K,18,4}}{4} = 0,048705 \text{ g} \quad (34)$$

Im nächsten Schritt kann nun die Masse der Schicht (m_{schicht}) berechnet werden. Dem schließt sich die Berechnung der in der Elektrodenschicht befindlichen Aktivmasse m_{AM} des Siliciumkomposits (m_{AM}) an. Hierfür wird die Zusammensetzung der Schicht benötigt. Der Aktivmassenanteil in ihr beträgt 80 Gew.-%.

$$m_{\text{schicht}} = 0,05750 \text{ g} - 0,048705 \text{ g} = 0,008795 \text{ g} \quad (35)$$

$$m_{\text{AM}} = 0,008795 \text{ g} \times 0,8 = 0,007036 \text{ g} \quad (36)$$

Aus der Aktivmasse lässt sich nun mit Hilfe der vorher berechneten spezifischen Kapazität (C^*) des Aktivmaterials die theoretische Kapazität der Elektrode ($C_{\text{theor.}}$) berechnen. Die berechnete spezifische Kapazität für die Kompositzusammensetzung F6 beträgt $C^* = 1048,647 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$. Die spezifische Kapazität wurde dabei nicht im Rahmen der Arbeit bestimmt und war nur eine Vorgabe. Die theoretische Nennkapazität $C_{\text{theor.}}$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} C_{\text{theor.}} &= 0,007036 \text{ g} \times 1048,647 \frac{\text{mAh}}{\text{g}_{\text{AM}}} \\ &= 7,378280292 \text{ mAh} \end{aligned} \quad (37)$$

Die theoretische Nennkapazität der Elektrode beträgt somit $C_{\text{theor.}} = 7,378280292 \text{ mAh}$.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nachfolgend nochmals alle beschriebenen Rechnungsschritte für die Ermittlung der theoretischen Kapazität aufgezeigt:

$$\text{Masse der Schicht:} \quad m_{\text{Schicht}} = m_{\text{Elektrode}} - m_{\text{Kupfer,18}} \quad (35)$$

$$\text{Masse Aktivmaterial:} \quad m_{\text{AM}} = m_{\text{Schicht}} \times 0,8 \quad (36)$$

$$\text{Theoretische Kapazität:} \quad C_{\text{theor.}} = m_{\text{AM}} \times C^* \quad (37)$$

2.3.2 Einsatz der Elektrode in eine Swagelok-Zelle

Im Anschluss an die Kapazitätsberechnung ($C_{\text{theor.}}$) wird die Elektrode in einer Swagelok-Zelle verbaut. Der Zusammenbau der Zelle erfolgt entsprechend Kapitel 1.4.1. in einer Glovebox unter Argonatmosphäre. Als Elektrolyt werden 30 μl einer 1-molaren Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6)-Lösung verwendet. Beim Lösungsmittel handelt es sich um eine Mischung aus Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC) und Fluoroethylencarbonat (FEC) im Verhältnis 3:6:1. FEC ist hierbei ein gebräuchliches filmbildendes Additiv und ein Fluorderivat des Ethylencarbonats. Als Separator wird ein Celgard 2320 Trilayer der Firma Celgard verwendet. Die Elektrode wird in der Swagelok-Zelle als Halbzelle verbaut. Dabei wird Lithiummetall als Gegenelektrode verwendet. Die Siliciumkomposit-Elektrode ist in der Halbzelle die positive Elektrode. Dadurch finden die Lithiierung während des Entladens und die Delithiierung während des Ladens der Zelle statt.

2.3.3 Formierung der Elektrode im BaSyTec

Die funktionsfähige Swagelok-Zelle kann nun an das BaSyTec CTS angeschlossen werden. Am CTS wird die Elektrode über fünf Entlade- und Ladeschritte mit einer vorgeschalteten Ruhepause von zwölf Stunden vorzykliert. Das Zyklieren erfolgt mit einer CC-CV-Routine. Das bedeutet, dass die Zelle zunächst zwischen den Potenzialgrenzen von 1 V und 5 mV mit konstantem Strom entladen oder geladen wird. Bei Erreichen der Potenzialgrenzen erfolgt der Wechsel vom CC-Schritt zum CV-Schritt. Hier wird nun die Spannung der Zelle konstant gehalten, bis der Strom ein

vorgegebenes Minimum von C/20 unterschreitet. Der erste Zyklus wird mit einer C-Rate von C/10 und die vier weiteren mit einer C-Rate von C/4 durchgeführt. Das Vorzyklisieren dient der Formierung der Batteriezellen. Dadurch werden konstante Betriebsbedingungen in der Zelle erhalten. Unerwünschte Nebenreaktionen, wie beispielsweise die SEI-Bildung, sollen nach der Formierung abgeschlossen sein. Hierfür wird während des Zyklisierens die Ladungsmenge und die Kapazität mitgeschrieben. Während des ersten Zyklus kommt es aufgrund von SEI-Bildung zu den größten Kapazitätsverlusten. Mit den nachfolgenden Zyklen nimmt der Kapazitätsverlust deutlich ab und sollte nach dem fünften Zyklus nicht mehr wahrnehmbar sein (Abbildung 14). Die Kapazität der Zelle dient nicht nur der Überprüfung konstanter Betriebsbedingungen der Elektrode, sondern wird darüber hinaus auch für die anschließende elektrochemische Impedanzspektroskopie benötigt. Hierfür wird die Ladungsmenge der Lithiierung des fünften Zyklus betrachtet, da Typischerweise für die Lithiierung bei Siliciumkompositmaterialien immer mehr Kapazität benötigt wird, als man während der Delithiierung aus der Zelle erhalten wird (Coulomb'scher Wirkungsgrad ist merklich kleiner 100 %). Die im BaSyTec CTS gemessene Kapazität der zyklisierten Elektrode beträgt $C = 3,35294139 \text{ mAh}$. Dies entspricht einer Ladungsmenge von $Q_b = 12,070589 \text{ C}$. Bei dieser Kapazität handelt es sich um die im BaSyTec aufgenommene reale Nennkapazität ($C_{N,\text{real}}$) der Elektrode.

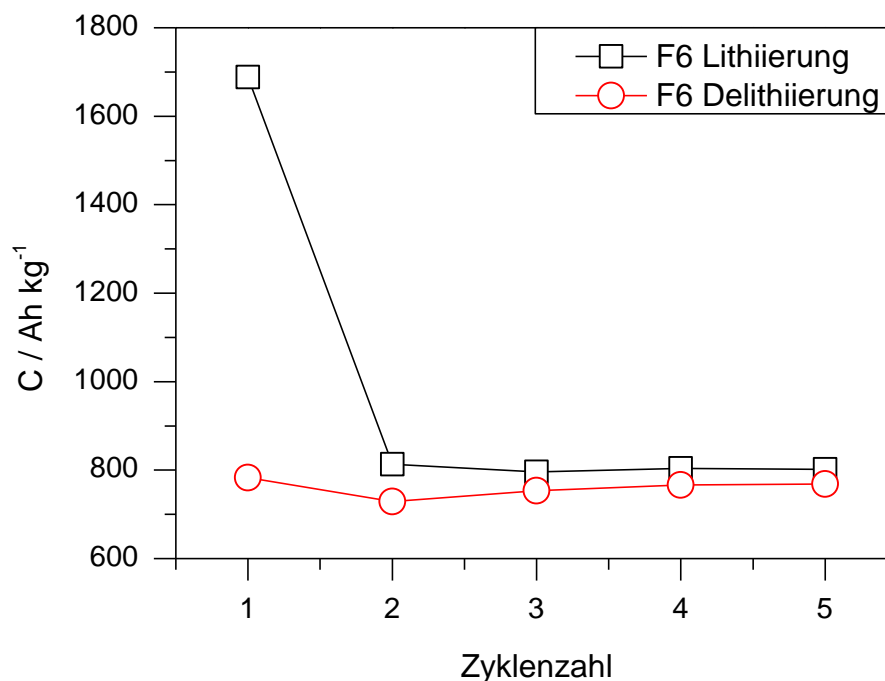


Abbildung 14: Kapazitätsverläufe für die Lithiierung und Delithiierung während der Formierung über 5 Zyklen. Deutlich zu erkennen ist der erhöhte Kapazitätsbedarf während der ersten Lithiierung der Zellen aufgrund der SEI- und Silicatbildung

Nun lässt sich auch die theoretische Kapazität der Elektrode mit der realen Kapazität nach dem fünften Zyklus vergleichen. Die berechnete theoretische Kapazität beträgt $C_{\text{theor.}} = 7,38 \text{ mAh}$. Die Kapazität im fünften Zyklus beträgt noch $3,35 \text{ mAh}$. Dies entspricht einem Kapazitätsunterschied von ca. 55 %. Diese Unterschiede lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Herstellungsprozess zuordnen. Hierbei kann es

durch Abrieb in den Mahlbehältern zu Eisenverunreinigungen kommen, die aktives Silicium binden und somit die realen Kapazitäten im Vergleich zu den theoretisch berechneten Werten absenken.

2.3.4 Umbau der formierten Elektrode in eine EL-Cell mit Referenzelektrode

Für die anschließende elektrochemische Impedanzspektroskopie wird die Elektrode aus der Swagelok-Zelle ausgebaut, da für die Impedanzmessung die Testzelle ECC-Ref von EL-Cell verwendet wird. Beim Ausbau der Elektrode wird auch der Separator vorsichtig von der Elektrode abgezogen. Die Testzelle von EL-Cell wird anderen Testzellen vorgezogen, da durch einen bereits in der Zellohse verbauten Lithiumring einfache Impedanzmessungen mit Referenzelektrode (Drei-Punkt-Messung) durchgeführt werden können. Die Referenzelektrode ermöglicht dabei die alleinige Analyse der Prozesse an der Silicium-Komposit-Elektrode ohne den Einfluss der Gegenelektrode. Der Einbau der Silicium-Komposit-Elektrode erfolgt dabei wie bereits in Kapitel 1.4.2 beschrieben. Zusätzlich zu dem bereits in der Zellohse verbauten Separator werden auf der Seite der zu untersuchenden Elektrode noch zwei weitere Separatoren eingelegt. Dabei wird auf den bereits in der Hülse befindlichen Separator zunächst ein Separator vom Typ 2320 Trilayer von Celgard platziert und darauf ein Glasfaser-Separator vom Typ GF/A der Firma GE Healthcare. Auf der Lithium-Seite wird ebenfalls noch ein weiterer Glasfaser-Separator eingefügt. Als Elektrolyt werden 200 µl 1-molaren LiPF_6 -Lösung verwendet (siehe Kapitel 2.3.2). Dabei handelt es sich um denselben Elektrolyten wie in der Swagelok-Zelle. Nach dem Zusammenbau der EL-Cell Testzelle wird diese für 24 Stunden ruhen gelassen, damit sich der Elektrolyt im gesamten Raum zwischen den beiden Elektroden verteilen und alle Separatoren durchdringen kann.

2.3.5 Impedanzmessung

Nach der Ruhepause von 24 Stunden wird die Testzelle an die IM6 Workstation von Zahner angeschlossen. Mit dieser Anlage wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt. Da zusätzlich zu den zwei Elektroden eine Referenzelektrode verwendet wird, handelt es sich, wie bereits beschrieben, um eine Drei-Punkt-Messung. Die Impedanzmessung wird, wie bereits auch das Vorzyklisieren, in einem Potenzialbereich zwischen 1 V und 5 mV durchgeführt. Dabei werden pro Halbzyklus zehn Messpunkte angefahren, die jeweils 10 % Unterschied im SOC bedeuten. Da sich das zu untersuchende System für die Impedanzspektroskopie im Gleichgewicht befinden muss, wird die Zelle nach Anfahren des Messpunktes für 30 min relaxiert, bis die Spannung einen konstanten Spannungswert hält. Dies bedeutet, dass bei Erreichen des Messpunktes der zuvor angelegte Strom abgeschaltet wird. Am Ende jedes Halbzyklus wird ebenfalls nach einer Relaxationszeit von 30 min eine Impedanzmessung durchgeführt. Das Entladen und Laden der Zelle wird bei einer C-Rate von C/4 der Nennkapazität durchgeführt. Nachfolgend wird die Berechnung der Stromstärke und der Ladungsschritte aufgezeigt. Daran anschließend kann aus Tabelle 3 der Testplan der Impedanzmessung für die Elektrode F6 entnommen werden. Dieser gilt analog für alle weiteren Messungen. Entsprechende Ströme und

Ladungsschritte müssen hierfür für alle Elektroden individuell ermittelt werden. Die Impedanzmessung wird immer mit der Lithiierung (Entladung) der Elektrode gestartet. Im Folgenden wird dieser Zyklus als erste Lithiierung bezeichnet und für alle weiteren Zyklen wird durchgezählt. Der Spannungsverlauf während des Anfahrens der Messpunkte und während der Impedanzmessung für die erste Lithiierung und die erste Delithiierung ist dabei in Abbildung 15 dargestellt. Für diesen lässt sich deutlich der treppenförmige Verlauf erkennen, welcher durch das Anfahren der Messpunkte mit anschließender Relaxation entsteht. Dabei wurde versucht 10 Messpunkte in 10 % SOC-Schritten anzufahren. Diese Anzahl an Messpunkten wurde für die in Abbildung 15 dargestellten Impedanzmessungen für den zweiten Halbzyklus, die Lithiierung, erreicht. Für die Lithiierung lassen sich dabei elf Messpunkte erkennen, was damit begründet werden kann, dass durch den Ausbau der Elektrode die SEI beschädigt wurde und diese daraufhin im ersten Halbzyklus der Impedanzmessung wieder vollständig ausgebildet wurde. Dies ist auch der Grund dafür, dass der erste Halbzyklus nicht in die Auswertung miteinbezogen wird. Die Impedanzmessungen erfolgen schließlich im Bereich der konstanten Spannung. Deutlich sichtbar ist auch die Hysterese zwischen der Lithiierung und Delithiierung.

Anschließend soll nun die Berechnung des Lade- und Entladestroms sowie die Berechnung der Ladungsschritte aufgezeigt werden.

$$\text{Entladestrom:} \quad I\left(\frac{C_N}{4}\right) = \frac{3,35294139 \text{ mAh}}{4 \text{ h}} = 0,838235348 \text{ mA} \quad (38)$$

$$\text{Ladungsschritte:} \quad \frac{C_N}{10} = \frac{12,070589 \text{ C}}{10} = 1,2070589 \text{ C} \quad (39)$$

Nachfolgend der Testplan für die elektrochemische Impedanzspektroskopie:

Tabelle 3: Einstellungen an der Zahner IM6 Workstation für die Impedanzmessung

| Elektrochemische Impedanzspektroskopie Silicium-Komposit F6 | |
|---|----------------|
| Potenzialbereich: | 1 V – 5 mV |
| Potenzialamplitude: | 10 mV |
| Frequenzbereich: | 4 MHz – 5 mHz |
| Entlade-/Ladestrom: | 0,838235348 mA |
| Ladungsschritte (10 % SOC): | 1,2070589 C |
| Relaxationszeit: | 30 min |
| Zyklenzahl: | 1,5 |
| Messmethode: | single sin |
| Während der Messung: | POT off |
| Startzyklus: | Entladen |

Es ist anzumerken, dass nur für die Komposite F6 und F10 1,5 Zyklen gefahren wurden. Anschließend wurde aufgrund besserer Vergleichbarkeit der Zyklen untereinander die Zahl der Halbzyklen auf vier erhöht.

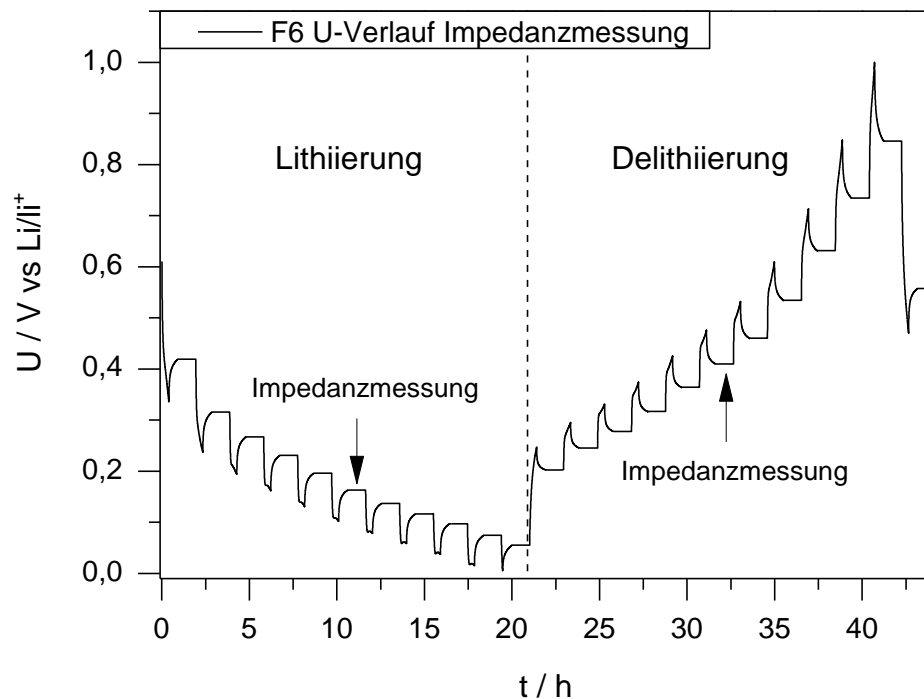


Abbildung 15: Spannungsverlauf für die erste Lithiierung und die erste Delithiierung während der Impedanzmessung mit 30-minütiger Relaxationszeit nach Erreichen eines Messpunktes

2.3.6 Auswertung der Messdaten aus der EIS

Nach abgeschlossener Impedanzspektroskopie lassen sich die Ergebnisse unter Verwendung der Software Thales der Firma Zahner in verschiedenen Diagrammen, wie beispielsweise dem Nyquist- oder dem Bode-Diagramm, begutachten. Nachfolgend sind die Messergebnisse der ersten Delithiierung und der zweiten Lithiierung für drei Ladezustände bei ca. 10 %, 50 % und 90 % SOC im Nyquist-Diagramm dargestellt. Die Frequenz nimmt dabei von links (Schnittpunkt des Spektrums mit der X-Achse) nach rechts ab. Für die Ermittlung des Ladezustands wurden die Ladungsmengen des fünften Zyklus aus der Formierung mit der während der Impedanzmessung aufgezeichneten Ladungsmenge der zweiten Lithiierung verglichen und der größere Wert für die Ladungszustandsberechnung verwendet. Die Kapazität der zweiten Lithiierung aus der Impedanzmessung beträgt 3,74 mAh. Das BaSyTec hat für den fünften Zyklus der Lithiierung 3,35 mAh mitgeschrieben, somit wird die Kapazität aus der Impedanzmessung für die Ladezustandsberechnung verwendet. Die Kapazitätsunterschiede lassen sich dadurch erklären, dass im BaSyTec aufgrund der Diskrepanz zwischen der theoretischen und realen Kapazität effektiv ein höherer Strom für die Lithiierung und Delithiierung genutzt wurde. Nachfolgend werden die Spektren aus der EIS miteinander verglichen.

Für die Delithiierung lassen sich dabei nur sehr geringe Veränderungen feststellen. Bei genauer Betrachtung lässt sich jedoch erkennen, dass der Radius des für das Nyquist-Diagramm typischen Halbkreises mit zunehmender Lithiierung zunimmt. Dabei lassen sich die größten Veränderungen in der zweiten Hälfte des Halbkreises (niedrigere Frequenz) erkennen, während die drei Spektren im vorderen Teil einen nahezu identischen Verlauf aufweisen. Der Bereich, in dem diese Veränderungen ablaufen, lässt sich vermutlich dem Ladungsübergang zuweisen. Dazu später mehr in Kapitel 2.3.7. Unterschiede lassen sich auch für die Diffusion feststellen, welche durch den stark ansteigenden Verlauf im niederfrequenten Bereich gekennzeichnet sind. Mit zunehmender Lithiierung nimmt auch der Diffusionswiderstand zu.

Die drei Spektren für die Lithiierung weisen deutlichere Unterschiede auf. Zu Beginn der Delithiierung (blaue Dreiecke) ist für den Halbkreis der größte Radius zu erkennen. Der Radius gibt dabei für einen Teil der ablaufenden Prozesse den Widerstand an. Es ist zu beobachten, dass der Radius dabei zunächst für 50 % SOC deutlich kleiner wird und mit zunehmender Delithiierung für 10 % SOC wieder ansteigt. Die Diffusionsverläufe für 90 % und 50 % sehen sich sehr ähnlich. Bei 10 % SOC lässt sich jedoch eine deutliche Veränderung im Spektrum erkennen. Zusätzlich lassen sich noch die Spektren mit den nahezu identischen Ladezuständen für die Lithiierung und Delithiierung vergleichen. Dabei lassen sich deutlich die Unterschiede für einen Ladezustand von 90 % SOC erkennen. Diese treten vor allem im Bereich des Halbkreises auf. Während der Lithiierung lassen sich für diesen Vergleich die größeren Widerstände erkennen. Die Spektren für 10 % und 50 % SOC zeigen für die zwei Halbzyklen ein sehr ähnliches Verhalten.

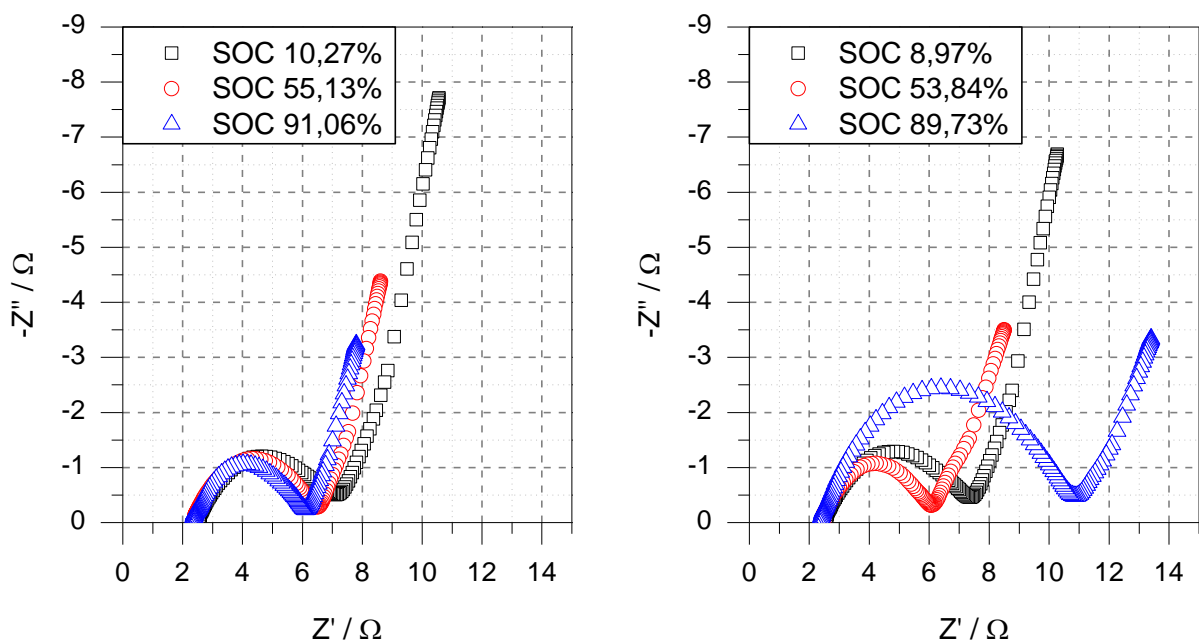


Abbildung 16: Darstellung der Messergebnisse für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) für Ladezustände von ca. 10 %, 50 % und 90 % SOC im Nyquist-Diagramm

Für eine genaue Analyse der komplexen Prozesse, die in den Spektren enthalten sind, werden im Anschluss an die Impedanzmessung mit Hilfe der ZHIT-korrigierten Messergebnisse und dem Programm von Risse [28] die Verteilung der Relaxationszeiten (DRT) der einzelnen Prozesse in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 86 kHz für alle Spektren berechnet. Dieser Frequenzbereich entspricht dabei nahezu dem kompletten Frequenzbereich, in welchem der halbkreisförmige Verlauf zu erkennen ist. Durch das DRT erhofft man sich somit, neben dem Ohm'schen Widerstand und der Diffusion alle weiteren im System ablaufenden Prozesse des hoch- und mittelfrequenten Bereichs des Spektrums auflösen zu können. Die Relaxationszeiten zu den bereits zuvor beschriebenen Messergebnissen sind nachfolgend in Abbildung 17 dargestellt. Dabei wird der Widerstand mal der Zeit über die Frequenz aufgetragen.

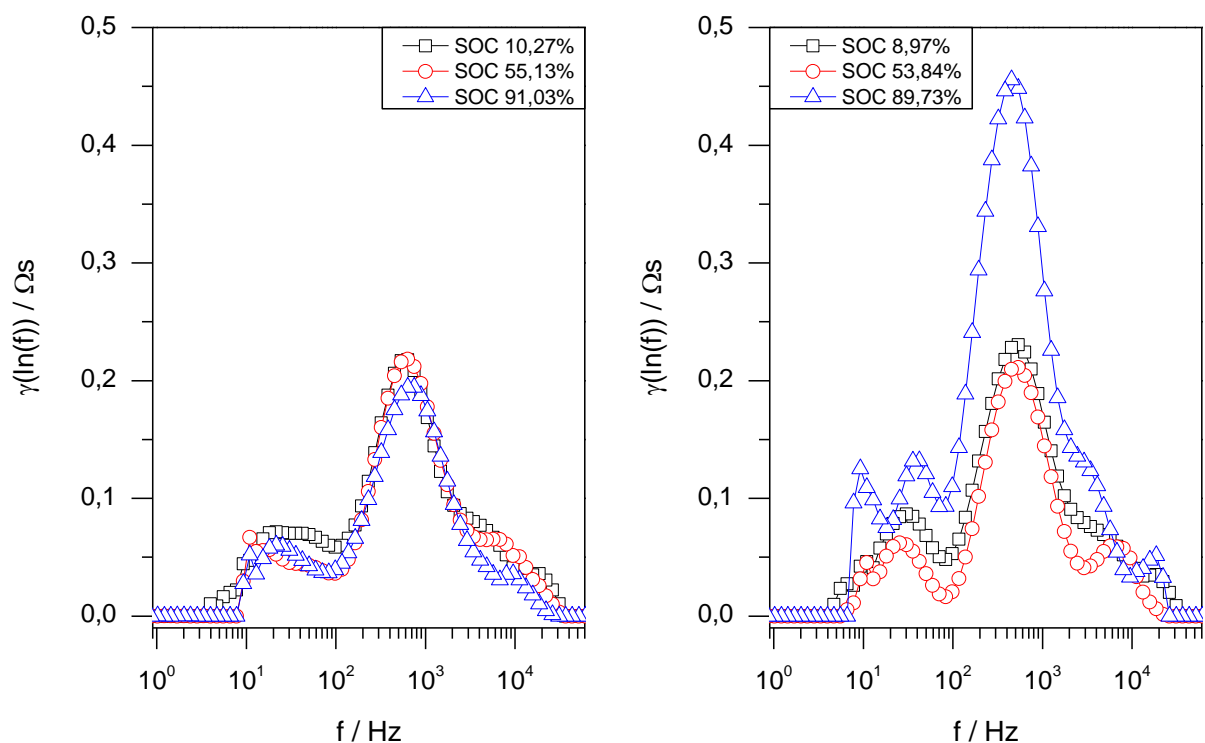


Abbildung 17: Darstellung der Verteilung der Relaxationszeiten für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) über einen Frequenzbereich von 0,9 Hz bis 60 kHz

Im linken Diagramm aus Abbildung 17 sind die Relaxationszeiten für die 1. Delithiierung dargestellt. Dabei lassen sich deutlich zwei unterschiedlich große Peaks erkennen, welche für die drei Ladezustände keine großen Unterschiede aufzeigen. Die zwei Relaxationszeiten lassen sich dabei keiner eindeutigen Frequenz zuordnen. Die Maxima der zwei Peaks befinden sich bei einer Frequenz von ca. 700 Hz und 20 Hz. Hinzu kommt, dass auch diese zwei Peaks teilweise miteinander verschmolzen sind. Ein dritter kleiner Peak lässt sich bei ca. 10 kHz vermuten. Für die Relaxationszeiten der Lithiierung lassen sich ebenfalls mindestens zwei Peaks erkennen. Diese lassen sich ähnlichen Frequenzbereichen zuordnen wie für die Delithiierung. Für die Lithiierung lässt sich auch der dritte kleine Peak erkennen. Zusätzlich scheint sich der niederfrequente Peak bei ca. 30 Hz für 90 % SOC aufzuteilen. Dabei lassen sich für

die drei Spektren der Delithiierung deutliche Unterschiede in ihrer Größe und somit in den Widerständen feststellen. Das durch die Relaxationszeiten dargestellte Verhalten spiegelt dabei auch sehr gut den Verlauf der Spektren im Nyquist-Diagramm im Bereich des Halbkreises wider.

Eine übersichtliche Darstellung der Relaxationszeiten für alle Spektren eines Halbzyklus ist dabei in einem Oberflächendiagramm möglich. In Abbildung 18 lässt sich das Oberflächendiagramm für die 1. Lithiierung (links) und für die zweite Lithiierung (rechts) erkennen. Das Oberflächendiagramm unterstützt die schnelle Analyse des Verhaltens der Prozesse im mittleren Frequenzbereich. Die Größe der Peaks (Widerstand mal Zeit) werden dabei durch unterschiedliche Farben dargestellt, welche in der Legende beschrieben werden.

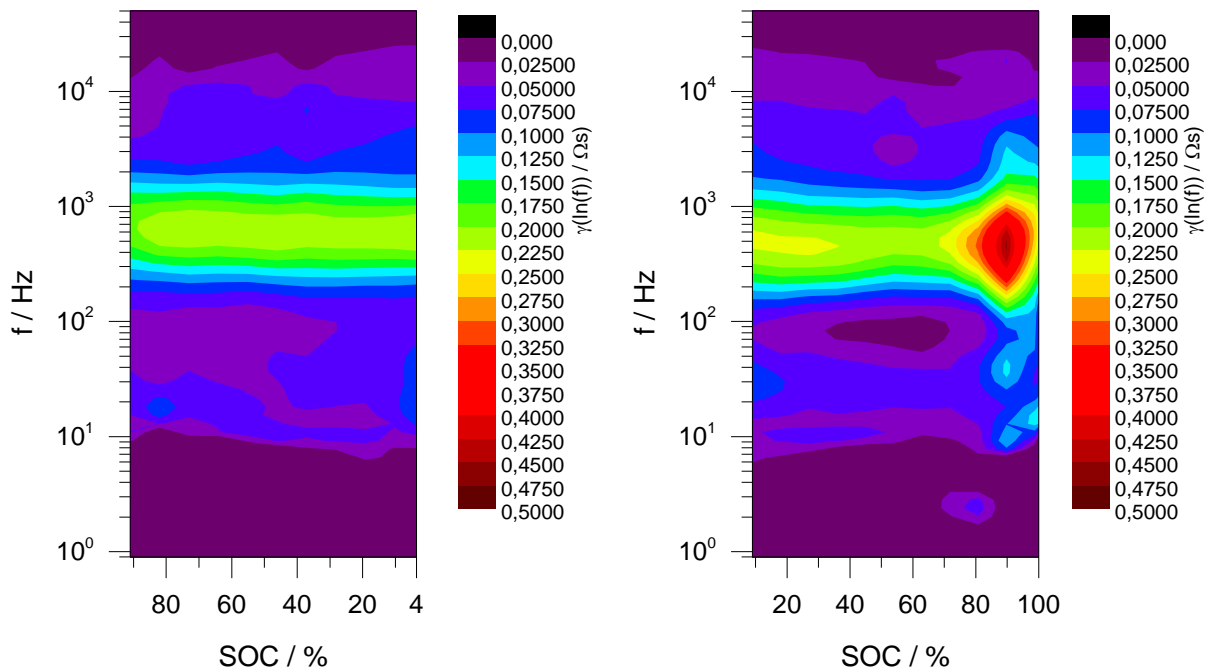


Abbildung 18: Darstellung aller Relaxationszeiten eines Halbzyklus für die 1. Delithiierung (links) und die 2. Lithiierung (rechts) in einem Oberflächendiagramm

Im linken Diagramm von Abbildung 18 fällt zunächst der grüne Bereich auf, welcher sich über den gesamten Halbzyklus scheinbar nicht verändert. Er lässt sich dem Frequenzbereich zwischen $2 \cdot 10^3$ Hz und $3 \cdot 10^2$ Hz zuordnen. Aufgrund seiner Färbung scheint dieser Prozess die größten Widerstände über den gesamten Halbzyklus aufzuzeigen. Für den Frequenzbereich zwischen $1 \cdot 10^2$ Hz und $1 \cdot 10^1$ Hz lassen sich erst bei ca. 30 % SOC kleinere Widerstandszunahmen beobachten. Für die Lithiierung lässt sich der grün gefärbte Bereich ebenfalls beobachten. Ab ca. 70 % SOC lässt sich für diesen Bereich eine weitere Zunahme des Widerstands feststellen (Rotfärbung). Für den zweiten Frequenzbereich lassen sich deutliche Veränderungen erst bei ca. 85 % SOC erkennen.

Für das weitere Vorgehen wird für den Frequenzbereich, über welchen die Berechnung der Verteilung der Relaxationszeiten durchgeführt wird, von 2 Prozessen ausgegangen. Die DRTs dienen dabei nur als Orientierung, um die Zuordnung der Frequenzbereiche der zwei Prozesse für die Modellerstellung zu erleichtern.

2.3.7 Modellerstellung

Für die weitere Analyse der Impedanzspektren kann ein elektrisches Schaltbild erstellt werden, welches die Prozesse und Vorgänge des Silicium-Komposit-Systems bestmöglich beschreibt. Dies setzt entsprechendes Wissen über das Anoden-System voraus. Die Relaxationszeiten für den mittleren Frequenzbereich können auch für die Erstellung eines geeigneten Ersatzschaltbildes helfen. Zusätzlich wurden auch bereits vorhandene Modelle aus der Literatur in den Entwicklungsprozess miteinbezogen [12] [15] [34].

Für die Modellerstellung diene die vorliegende Literatur als Orientierung. Das Modell besteht aus dem Ohm'schen Widerstand R_1 , zwei Parallelschaltungen, welche jeweils aus einem Widerstand und einem Kondensator aufgebaut sind, das sogenannte RC-Element, sowie dem Warburg-Element, welches die Diffusion in die aktive Phase beschreibt. Zusätzlich wurde dieses bestehende Modell um einen Kondensator hinter dem Warburg-Element erweitert. Dieser soll dabei die finite Diffusion des Lithium-Ions in das Zentrum der aktiven Phase und somit auch die tatsächliche Energiespeicherung in der Batterie beschreiben. In Abbildung 19 wird diese aktive Phase beispielhaft durch ein Silicium-Partikel dargestellt. Mit dem in Abbildung 19 vereinfacht dargestellten Modell wurden im weiteren Verlauf alle Messungen gefittet. Im Anschluss an das Modell werden die einzelnen Glieder beschrieben und einem im Elektrodensystem ablaufenden Prozess zugeordnet.

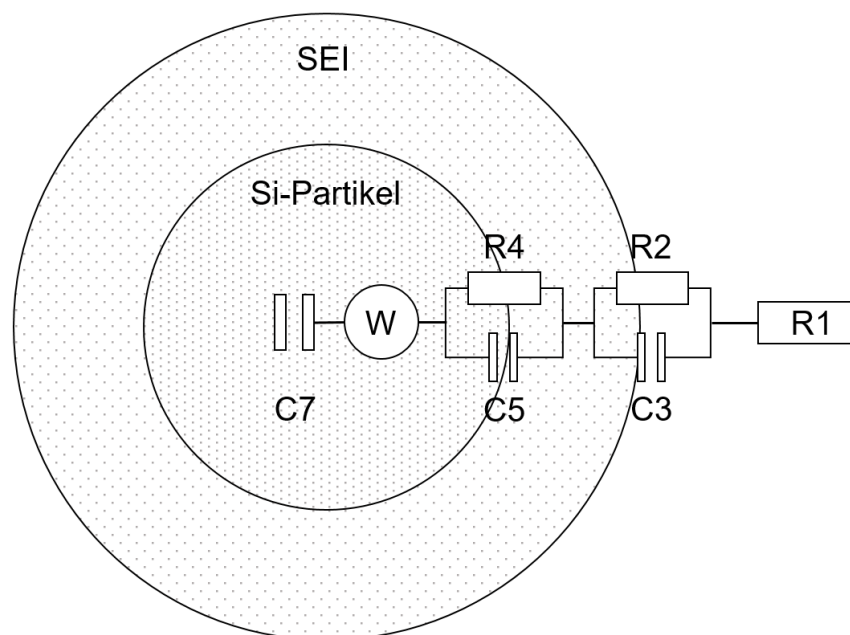


Abbildung 19: Vereinfachte Darstellung eines Silicium-Partikels mit dazugehörigem Ersatzschaltbild

Die Abbildung stellt ein Silicium-Partikel dar, welches von einer SEI umgeben ist, die wiederum vom flüssigen Elektrolyt umschlossen wird. Der Widerstand R1 stellt dabei das Ohm'sche Verhalten des Elektrolyten dar [15]. Positioniert wird dieses Element bei sehr hohen Frequenzen um die 100 kHz.

Das anschließende RC-Glied repräsentiert den Ladungsdurchtritt durch die SEI. Dieser wird durch eine Parallelschaltung, welche aus einem Ohm'schen Widerstand und einem Kondensator besteht, beschrieben. Der Ohm'sche Widerstand R2 stellt dabei die resistive Eigenschaft (Durchtrittswiderstand) und der Kondensator C3 die kapazitive Eigenschaft während des Ladungsdurchtritts dar. Für C3 wurde dabei ein CPE-Element eingesetzt. Dieses Glied wird im mittleren Frequenzbereich bei ca. 1 kHz positioniert [34].

Das zweite RC-Glied soll den Ladungsübergang des Lithium-Ions in das Partikel darstellen. Auch hier wurde aus denselben Gründen wie beim ersten RC-Glied eine Parallelschaltung gewählt. R4 steht dabei für den Ladungsübergangswiderstand und C5 für die sich während der Lithiierung und Delithiierung ausbildende Doppelschicht. Auch für C5 wurde ein CPE-Glied verwendet. 1 Hz bis 50 Hz stellt dabei den Frequenzbereich dar, welcher dem Ladungsübergang zugeschrieben werden kann [12] [34].

Daran schließt sich ein Warburg-Element W6 an, welches überwiegend auch in anderen Modellen aus der Literatur eingesetzt wurde und dabei die Diffusion darstellen soll. Die genaue mathematische Beschreibung des eingesetzten Warburg-Elements lässt sich [35] entnehmen. Vereinfacht lässt sich das Warburg-Element als Beitrag der Impedanz W [$\Omega s^{-1/2}$] als Teil einer Ladungsübergangsreaktion beschreiben. Dabei setzt man eine eindimensionale, unendliche Diffusion voraus. Das Warburg-Element wird dabei einem niedrigen Frequenzbereich zugeordnet. Dieser lag für unsere Messungen um die 42 mHz.

Da für die untersuchten Elektroden jedoch keine unendliche Diffusion angenommen werden kann, wird das Ersatzschaltbild mit einem idealen Kondensator abgeschlossen. Dieser wird bei sehr geringen Frequenzen um die 5,6 mHz positioniert.

Abschließend werden in der folgenden Abbildung die bereits in Abbildung 16 dargestellten Messergebnisse dargestellt. Zusätzlich zu diesen, sind im selben Diagramm auch die Fits des Modells enthalten sein.

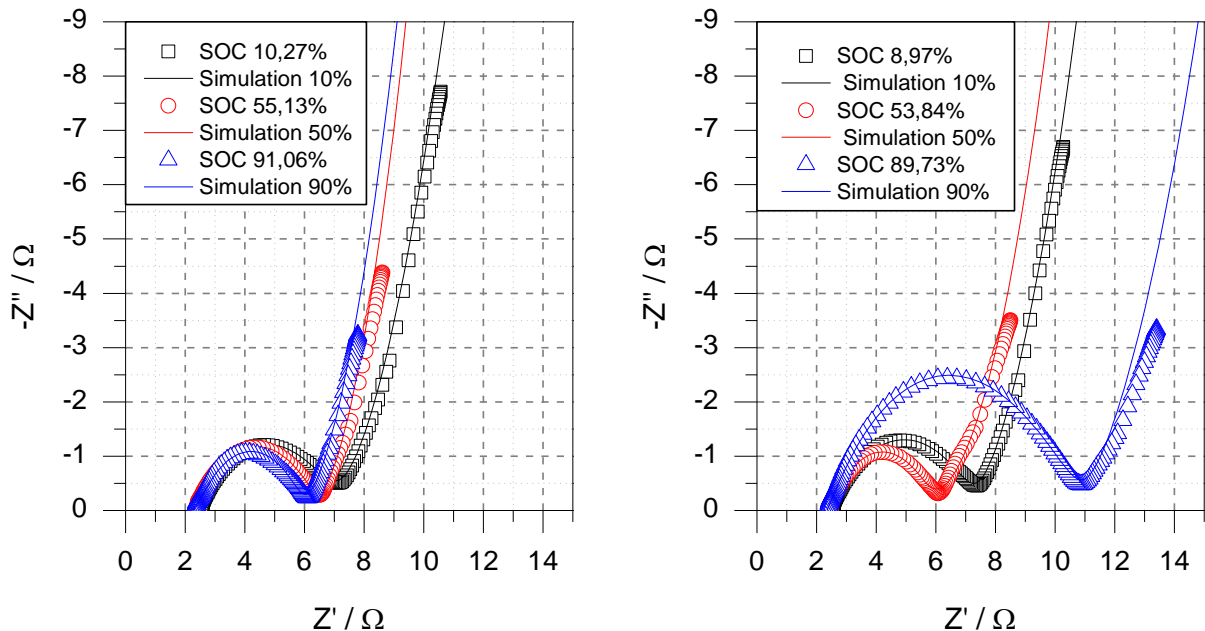


Abbildung 20: Darstellung der Mess- und Fitergebnisse im Nyquist-Diagramm. Im linken Diagramm wird dabei die Lithiierung und im rechten Diagramm die Delithiierung dargestellt. Die verschiedenen Formen repräsentieren dabei die Messergebnisse, wohingegen die durchgezogenen Linien den Fit darstellen.

Für die dargestellten Messergebnisse lassen sich überwiegend gute übereinstimmende Fits erkennen. Abweichungen von den Messergebnissen lassen sich dabei hauptsächlich im Bereich der Diffusion erkennen. Liegen für alle weiteren Spektren eines Halbzyklus ähnlich gute Fitergebnisse vor, lässt sich der Verlauf eines einzelnen Modell-Elements über die gesamten Halbzyklen anzeigen. Hierzu mehr in Kapitel 2.3.8.

2.3.8 Darstellung der Widerstandsverläufe

Nachdem das Modell auf ein Spektrum angewendet wurde, werden für alle sieben Elemente des Modells explizite Werte mit Fehlerabweichung erhalten. Über diese Werte lassen sich mit allen Spektren eines Halbzyklus die Verläufe aller Elemente aus dem Ersatzschaltbild über dem Potenzial oder den Ladezustand darstellen und analysieren. Diese über das Modell erhaltenen Werte-Verläufe können nun für alle zu untersuchenden Komposite sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung dargestellt und miteinander verglichen werden. Dadurch lassen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Kompositen wie auch zwischen der Lithiierung und Delithiierung eines Komposits relativ einfach erkennen. Für die Analyse und den Vergleich der zu untersuchenden Komposite werden dabei ausschließlich die Widerstands- und Diffusionsverläufe berücksichtigt. Nachfolgend sind die Widerstandsverläufe für das Komposit F6 für alle gemessenen und gefitteten Halbzyklen dargestellt.

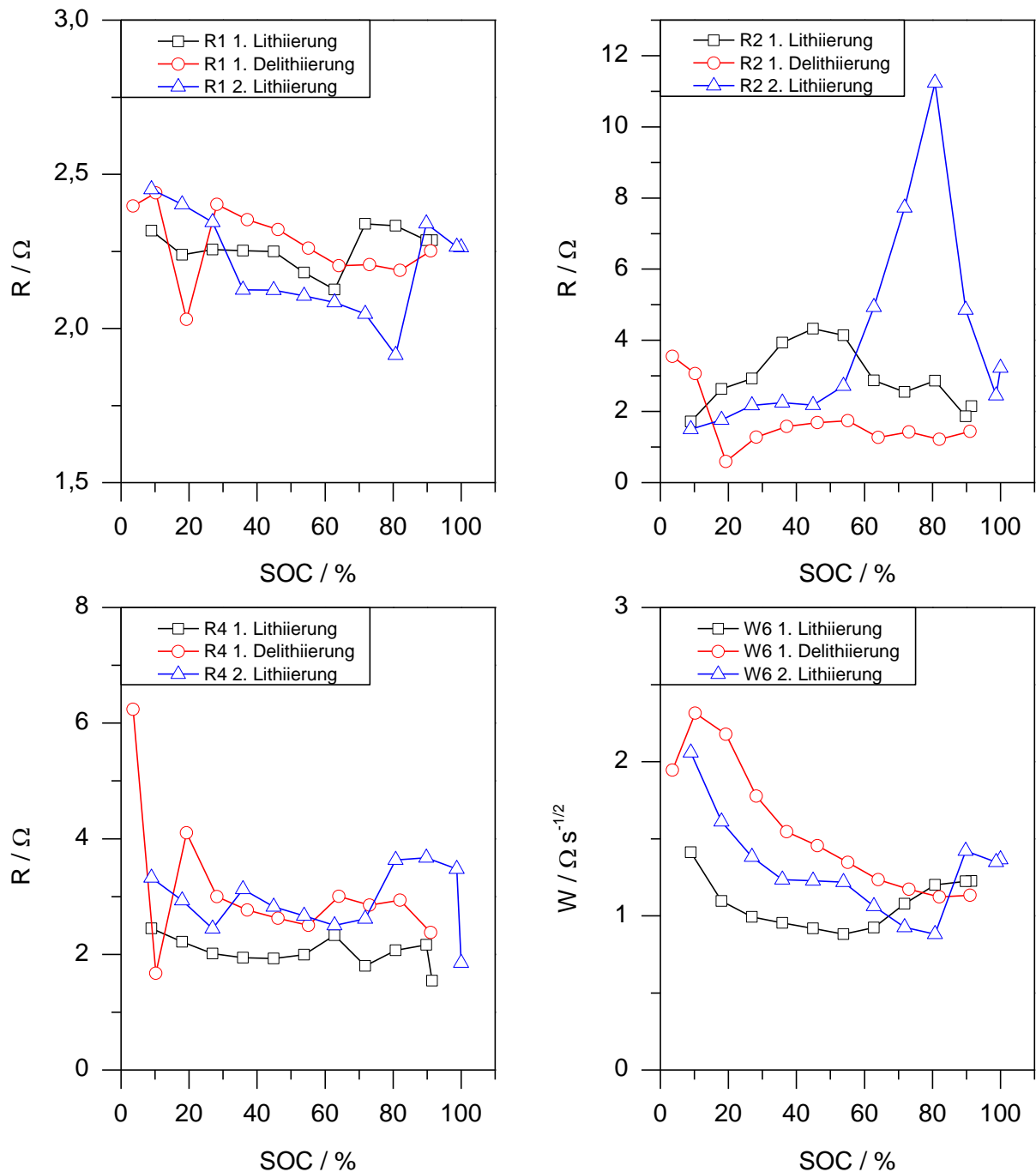


Abbildung 21: Darstellung der Widerstandsverläufe R1 (oben links), R2 (oben rechts), R4 (unten links) und W6 (unten rechts) über den SOC für drei Halbzyklen der Kompositzusammensetzung F6. R1 stellt den Ohm'schen Widerstand dar, R2 den Ladungsdurchtritt durch die SEI, R4 den Ladungsübergang in das Elektrodenmaterial und W6 die Diffusion im Elektrodenmaterial

In Abbildung 21 sind die Widerstandsverläufe für drei Halbzyklen für den Ohm'schen Widerstand R1, den Ladungsdurchtrittswiderstand R2, den Ladungsübergangswiderstand R4 und den Diffusionswiderstand W6 zu sehen. Für die einzelnen Widerstandsverläufe lassen sich für die zwei dargestellten Lithiierungszyklen und den einen Delithiierungszyklus sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede sowie Ähnlichkeiten erkennen. Beispielsweise liegen die

Absolutwerte für den Ohm'schen Widerstand sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung in einem relativ schmalen Wertebereich von $0,5 \Omega$. Außerdem lassen sich für die zwei Lithiierungszyklen qualitativ ähnliche Verläufe erkennen. Deutliche Unterschiede in den Widerstandsverläufen können für die beiden Lithiierungszyklen für R2 (Abbildung 21 oben rechts) beobachtet werden. Dabei lässt sich zu Beginn der Lithiierung für beide Zyklen eine Widerstandszunahme, welche für die erste Lithiierung deutlich stärker ausgeprägt ist als für die zweite, beobachten. Für die erste Lithiierung kann man bei ca. 50 % SOC eine Widerstandsabnahme erkennen, wohingegen für die zweite Lithiierung der Widerstand weiter, deutlich steiler, ansteigt, um bei ca. 80 % SOC wieder stark abzunehmen. Eine genauere Betrachtung der Widerstandsverläufe findet für die Analyse und den Vergleich in Kapitel 3.2.1 und 3.3.1 statt. Abschließend wird noch auf die Zyklovoltammetrie eingegangen.

2.3.9 Zyklovoltammetrie

Die Messreihe für die Analyse der Elektroden wird mit einer Zyklovoltammetrie abgeschlossen. Dabei werden die Zellen mit verschiedenen Vorschubraten zwischen den Potenzialgrenzen von 1,5 V und 5 mV zyklisiert. Die hierfür eingesetzten Vorschubraten sind: $10 \mu\text{V/s}$, $25 \mu\text{V/s}$, $50 \mu\text{V/s}$, $100 \mu\text{V/s}$, $500 \mu\text{V/s}$ und 1 mV/s . Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie werden durch Oxidations- und Reduktionspeaks Lithiierungs- und Delithiierungsstufen sichtbar. Diese lassen sich dann mit den Widerstandsverläufen vergleichen und mit Hilfe der sichtbaren Prozesse der CVs erklären. Darüber hinaus lassen sich auch mögliche Nebenreaktionen durch die CVs im Zellsystem erkennen. Die CVs eignen sich auch für den Vergleich unterschiedlicher Zellsysteme untereinander. In Abbildung 22 lassen sich die I-U-Kennlinien für die drei Vorschubraten von $10 \mu\text{V/s}$, $25 \mu\text{V/s}$ und $50 \mu\text{V/s}$ erkennen. Für negative Ströme lassen sich dabei für diese Arbeit die Reduktionspeaks während der Lithiierung erkennen. Jeder Peak stellt dabei eine oder mehrere (Teil-) Reaktionen während der Lithiierung dar. Es lassen sich für alle drei Vorschubraten vier Reduktionspeaks feststellen. Diese können den Potenzialen von ca. 0,42 V, 0,2 V, 0,07 V und 0,02 V bei $10 \mu\text{V/s}$ zugeordnet werden. Die Oxidationspeaks lassen sich den positiven Strömen zuordnen. Es lassen sich dabei drei Oxidationspeaks bei ca. 0,3 V, 0,47 V und 0,7 V für $10 \mu\text{V/s}$ beobachten. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass mit zunehmender Vorschubrate die Reduktionspeaks zu immer kleineren Potenzialen und die Oxidationspeaks zu immer größeren Potenzialen wandern. Außerdem nimmt die Stromstärke ebenfalls mit zunehmender Vorschubrate zu. Diese Zunahme lässt sich mit der kinetischen Limitierung begründen.

Mit Hilfe der Literatur kann nun versucht werden, die Reduktions- und Oxidationspeaks verschiedenen (Teil-) Reaktionen zuzuordnen. So lassen sich beispielsweise die zwei Reduktionspeaks bei ca. 0,2 V und 0,07 V den folgenden zwei Phasen der Si-Li-Legierung zuordnen: $\text{Li}_{1,7 \rightarrow 2,33}\text{Si}$ oder $\text{Li}_{2,33 \rightarrow 3,25}\text{Si}$ und $\text{Li}_{3,25 \rightarrow 4,2}\text{Si}$. Die Oxidationspeaks bei ca. 0,47 V und 0,3 V repräsentieren die entsprechenden Delithiierungsprozesse. Eine ausführliche Analyse der I-U-Verläufe findet in den Kapiteln 3.2.1 und 3.3.1 statt.

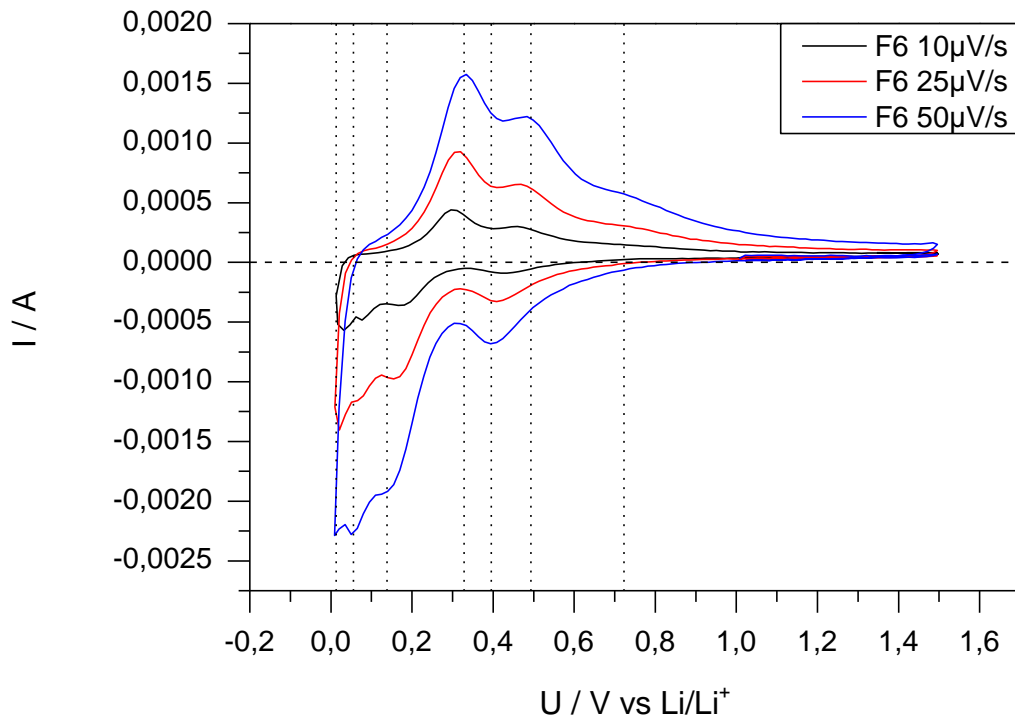


Abbildung 22: Darstellung der I-U-Kennlinie für drei verschiedene Vorschubraten (10 $\mu\text{V/s}$, 25 $\mu\text{V/s}$ und 50 $\mu\text{V/s}$) für Komposit F6.

3 Ergebnisse und Auswertung

Für die Auswertung und Analyse liegt der Fokus auf dem Vergleich der verschiedenen Kompositmaterialien. Hierfür werden die sechs Komposite in zwei Gruppen unterteilt. In Gruppe A werden die Kompositmaterialien mit einem festen Silicium-Anteil von 40 Vol.-% und variierenden SiO_2 – bzw. FeSi_2 -Anteilen miteinander verglichen. Gruppe A können die Komposite F6, F9, F10 und F11 zugeteilt werden. Für F8 können leider keine Messergebnisse gezeigt werden. Aus diesem Grund fehlt diese Zusammensetzung in der Analyse. In Gruppe B befinden sich die Komposite F5 und F6. Diese weisen einen höheren Silicium-Anteil von 45 Vol.-% auf und unterscheiden sich untereinander nur durch ihre unterschiedlichen Mahlzeiten während des Herstellungsprozesses.

Für die Auswertung und den Vergleich der Messergebnisse werden zunächst die Ergebnisse der Zyklovoltammetrie bei einer Vorschubrate von 10 $\mu\text{V/s}$ miteinander verglichen. Abschließend sollen die einzelnen Widerstandsverläufe für den Ohm'schen Widerstand R_1 , den Durchtrittswiderstand durch die SEI R_2 , den Ladungsübergangswiderstand R_4 und der Diffusionswiderstand W_6 sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung verglichen werden. Der Vergleich soll dabei aufzeigen, wie die Materialeigenschaften des Komposits für die unterschiedlichen Zusammensetzungen hinsichtlich der zuvor genannten Widerstände beeinflusst werden.

Zur Wiederholung sollen an dieser Stelle nochmals kurz die vermuteten beeinflussenden Eigenschaften von FeSi_2 und SiO_2 bzw. der Li-SiO_2 -Verbindungen aufgezeigt werden. Für FeSi_2 wird ein positiver Einfluss auf die Leitfähigkeit vermutet wohingegen SiO_2 bzw. seine Verbindungen die Diffusion, aber auch den Ladungsübergang positiv beeinflussen könnten. Nachfolgend beginnt die Analyse mit der Zyklovoltammetrie.

3.1 Zyklovoltammetrie

Für den Strom-Spannungs-Verlauf (I-U-Verlauf) der Zyklovoltammetrie lassen sich bei einer Vorschubrate von $10 \mu\text{V/s}$ für alle sechs Komposite zwei Reduktions- und zwei Oxidationspeaks erkennen (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Die Reduktionspeaks treten dabei während der Lithiierung (negativer Strom) für folgende Potenziale auf: ca. $0,2 \text{ V}$ und $0,05 \text{ V}$. Dem gegenüber lassen sich die zwei Oxidationspeaks während der Delithiierung (positiver Strom) den Potenzialen von ca. $0,3 \text{ V}$ und $0,47 \text{ V}$ zuordnen. Des Weiteren ist für die Lithiierung ein weiterer Reduktionspeak sichtbar. Dieser lässt sich bei einem Potenzial von ca. $0,42 \text{ V}$ beobachten. Ein dritter Oxidationspeak ist fast nicht zu erkennen. Bei genauer Betrachtung des I-U-Verlaufs lässt sich für F10 und F11 in Abbildung 23 sowie für die Komposite F5 und F7 in Abbildung 24 bei ca. $0,68 \text{ V}$ bis $0,72 \text{ V}$ ein dritter Oxidationspeak erkennen. Auffällig ist sowohl für die Komposite in Gruppe A als auch für die Komposite in Gruppe B, dass sich die Größe der Peaks unterscheidet.

Zunächst soll jedoch eine Zuordnung der Peaks zu möglichen in den Elektrodensystemen ablaufenden Prozessen versucht werden.

Pollak et al. geben an, dass Reduktionspeaks bei Potenzialen von ca. $0,34 \text{ V}$, $0,21 \text{ V}$ und $0,07 \text{ V}$ den Lithiierungsschritten für die sich verändernde Zusammensetzung der Li_xSi -Legierung zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich respektive um folgende Lithiierungsschritte: $\text{Li}_0 \rightarrow 1,7\text{Si}$, $\text{Li}_{1,7} \rightarrow 2,33\text{Si}$ oder $\text{Li}_{2,33} \rightarrow 3,25\text{Si}$ und $\text{Li}_{3,25} \rightarrow 4,2\text{Si}$ [14]. Es lässt sich somit vermuten, dass es sich bei den zwei Reduktionspeaks im Bereich von $0,05 \text{ V}$ und $0,2 \text{ V}$ um die drei letzten Lithiierungsstufen handelt. Da sich der Reduktionspeak für den ersten Lithiierungsschritt von Li_0Si auf $\text{Li}_{1,7}\text{Si}$ bei einem Potenzial von $0,34 \text{ V}$ nicht erkennen lässt, soll die Zuordnung des dritten Reduktionspeaks bei ca. $0,42 \text{ V}$ aufgrund der Potenzialdifferenz zu diesem Lithiierungsschritt nicht erfolgen. Eine genauere Betrachtung des dritten Reduktionspeaks folgt.

Auf der Gegenseite lassen sich für die Delithiierung für alle Elektroden zwei deutliche Oxidationspeaks erkennen. Diese befinden sich bei den Potenzialen von ca. $0,3 \text{ V}$ und $0,47 \text{ V}$. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um die schrittweise Delithiierung des $\text{Li}_{4,2}\text{Si}$ handelt. In der Literatur lassen sich hierzu folgende Potenziale finden: ca. $0,31 \text{ V}$ und $0,495 \text{ V}$ [14]. Eine Zuordnung des dritten Oxidationspeaks, welcher kaum zu erkennen ist, ist somit zunächst nicht möglich. Jedoch könnte es sein, dass es sich bei diesem um den Gegenpeak zu dem Reduktionspeak bei $0,42 \text{ V}$ handeln könnte.

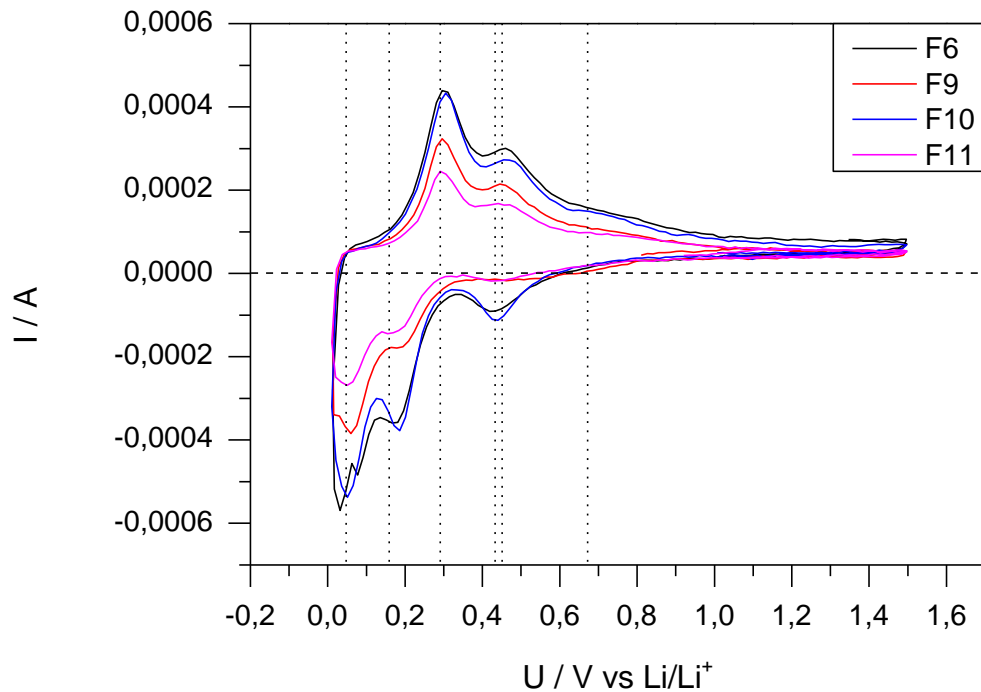


Abbildung 23: Darstellung der Ergebnisse der CV mit einer Vorschubrate von $10 \mu\text{V/s}$ für die Komposite aus Gruppe A. Bei den Kompositen handelt es sich um vier verschiedene Kompositzusammensetzungen bei konstantem Volumenanteil von Silicium mit 40 %.

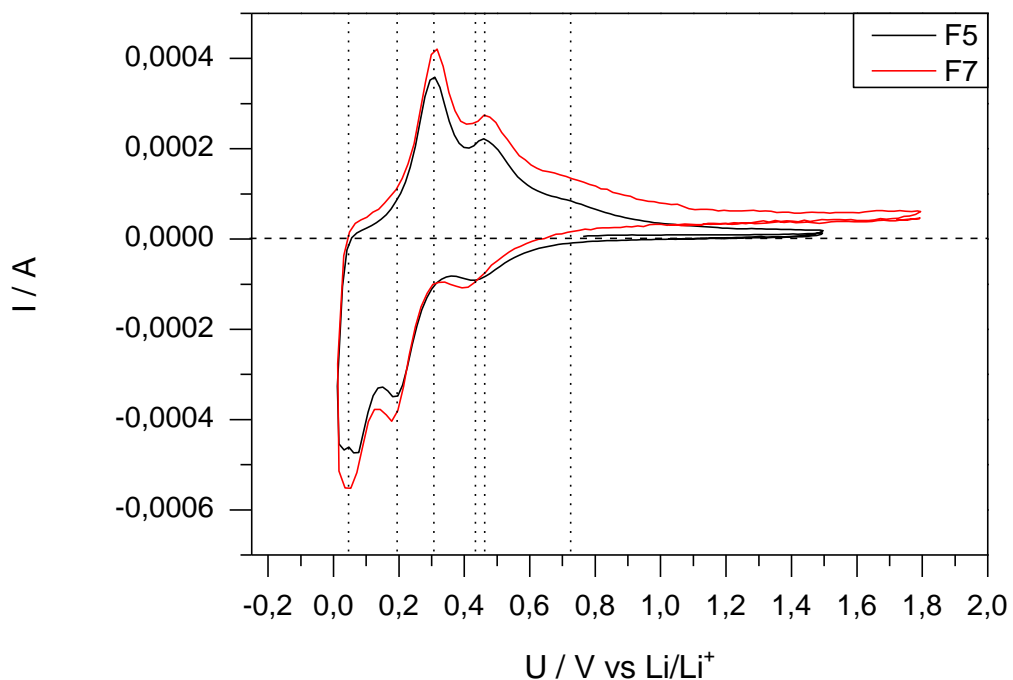


Abbildung 24: Darstellung der Ergebnisse der CV für Gruppe B. Dabei handelt es sich um zwei identische Kompositzusammensetzungen mit unterschiedlicher Mahldauer. Dabei weist F7 eine höhere Mahldauer auf.

Weiter auffällig ist, dass die Größe der zwei Reduktionspeaks (Lithiierung) und der zwei Oxidationspeaks (Delithiierung) für die verschiedenen Elektroden sowohl in Gruppe A als auch in Gruppe B unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Da in Gruppe

A alle Elektroden eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen, lässt sich hierbei ein Zusammenhang zwischen Größe der Peaks und Zusammensetzung vermuten. Für die Analyse werden zunächst die Elektroden mit den größten und den kleinsten Amplituden verglichen. Dabei handelt es sich um die Elektroden F10 und F6 (große Peaks) und F11 (kleine Peaks). Dabei stellt die Größe der Peaks ein Maß für die Intensität der ablaufenden Reaktion dar. Zunächst soll die Zusammensetzung der drei Elektroden verglichen werden. F6 besitzt folgende Zusammensetzung: $\text{Si}:\text{SiO}_2:\text{FeSi}_2 = 40:30:30$. F10 = $40:40:20$ und F11 = $40:20:40$. Daraus lässt sich zunächst vermuten, dass die Intensität der Reaktionen vom SiO_2 -Gehalt abhängig ist. Eine weitere Messung mit Komposit F8 mit einer Zusammensetzung von $40:50:10$ könnte dabei helfen, die Vermutung zu bestätigen oder zu verwerfen.

Vergleicht man noch die Komposite aus Gruppe B (siehe Abbildung 24) mit einem Si-Anteil von 45 % und jeweils gleichen Anteilen von SiO_2 und FeSi_2 , jedoch unterschiedlichen Mahlzeiten, ist zu erkennen, dass Elektrode F7 höhere Aktivitäten aufzeigt als F5. F5 ist dabei die Elektrode, welche eine kürzere Mahlzeit aufweist. Es ist daher zu vermuten, dass eine längere Mahlzeit zu einer homogenen Verteilung aller Bestandteile führen könnte. Eine weitere Erklärung könnte die Entstehung von mehr aktiven Phasen bereits während des Mahlprozesses sein. Außerdem lässt sich für Elektrode F7 trotz der Verschiebung der I-U-Verläufe ein stärker ausgeprägter Reduktionspeak bei ca. 0,4 V erkennen. Es ist daher zu vermuten, dass die Aktivität des bei diesem Potenzial ablaufenden Prozesses durch die Mahlzeit beeinflusst werden könnte. Chang et al. konnten beobachten, dass mit zunehmender Mahlzeit die Transformation von kristallinem SiO_2 zu amorphem SiO_2 erhöht werden konnte. Amorphes SiO_2 reagiert im Gegensatz zu kristallinem SiO_2 mit Lithium. Dabei wird die irreversible Phase Li_4SiO_4 , jedoch nur während des ersten Zyklus; und die reversible Phase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gebildet. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ entsteht dabei kontinuierlich und wird daraufhin in Silicium und SiO_2 zersetzt [33]. Es lässt sich daher vermuten, dass der Reduktionspeak bei ca. 0,4 V die Bildung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ darstellen könnte.

Mit dieser Annahme würde sich auch die Beobachtung der unterschiedlichen Größe dieses Peaks für die Komposite aus Gruppe A erklären lassen, da hier eine Zunahme der Größe des Peaks mit zunehmendem SiO_2 -Gehalts zu beobachten ist. Jedoch ist gleichzeitig zu erkennen, dass der entsprechende Oxidationspeak bei ca. 0,7 V für alle Komposite sehr gering ausgeprägt ist. Somit könnte es sich auch zum Teil um eine irreversible Reaktion wie beispielsweise der Bindung von Lithium an sogenannte "dangling bonds" handeln, welche mit einem Kapazitätsverlust einhergeht [14]. Diesen Vermutungen sollte jedoch in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden, um die genaue Zuordnung des Reduktionspeaks bei ca. 0,42 V und des Oxidationspeaks bei ca. 0,7 V zu ermöglichen. Diese sind notwendig, da keine Übereinstimmung der Potentialbereiche der beiden Peaks mit den Ergebnissen in der Literatur gefunden werden konnte [33].

Alle auftretenden Peaks lassen sich auch bei höheren Vorschubraten beobachten (siehe Diagramme im Anhang). Hierbei zeigt sich dabei das bekannte Verhalten der

Peaks bei zunehmenden Vorschubraten. Diese verschieben sich für die Reduktion hin zu geringeren Potenzialen und für die Oxidation zu höheren Potenzialen. Des Weiteren nimmt die Auflösung zur Darstellung der einzelnen Prozesse ab, sodass die Peaks beginnen miteinander zu verschmelzen (siehe Diagramme im Anhang). Außerdem nimmt mit zunehmender Vorschubrate auch die Größe der Peaks zu.

3.2 Analyse der Elektroden mit 40 Vol.-% Silicium

An dieser Stelle sollen nochmals die Zusammensetzungen von Si, SiO₂ und FeSi₂ für die verschiedenen Elektroden aufgezeigt werden: F6 = 40:30:30, F9 = 40:10:50, F10 = 40:40:20 und F11 = 40:20:40. Anschließend findet die Auswertung und Analyse der Ergebnisse statt.

3.2.1 Analyse und Vergleich der Widerstandsverläufe R1, R2, R4 und W6

Nachfolgend werden zunächst die Ergebnisse, welche aus den Fits der zweiten Lithiierung und Delithiierung aller Elektroden resultieren, dargestellt. Eine Ausnahme stellen hier die Elektrode F6 und F10 dar, für die keine zweite Delithiierung durchgeführt wurde. Deshalb wird für diese Komposite die erste Delithiierung für die Analyse verwendet. Die Widerstandsverläufe werden dabei in Diagrammen dargestellt, für welche der absolute Widerstand (y-Achse) über den SOC aufgetragen wird. Begonnen wird mit dem Ohm'schen Widerstand R1.

Ohm'scher Widerstand R1

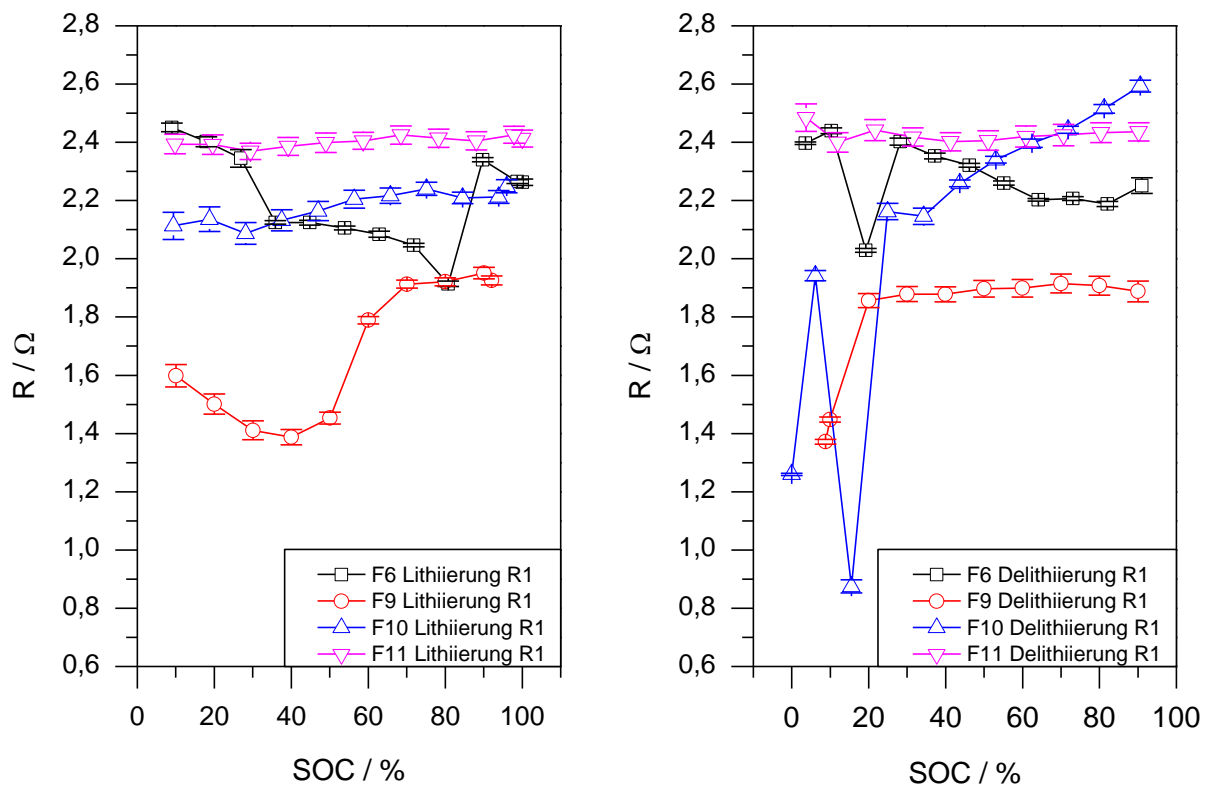


Abbildung 25: Darstellung der Ohm'schen Widerstandsverläufe während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts) für die Komposite aus Gruppe A.

R1-Verlauf Lithiierung

Der Widerstand R1 von F6 fällt zunächst zu Beginn der Lithiierung von ca. 2,45 Ω auf 1,9 Ω ab. Dabei sind zwei Stellen aufgrund ihrer deutlich höheren Widerstandsabnahme besonders auffällig. Diese liegen zwischen 26 % und 35 % (0,3 V und 0,26 V) und 70 % und 80 % SOC (0,13 V bis 0,11 V) (nach dem ersten bzw. zweiten Reduktionspeak). Daran schließt sich ein steiler Wiederanstieg auf 2,35 Ω für 90 % SOC (0,091 V) an. In diesem Potenzialbereich lässt sich im I-U-Verlauf des CVs ein kleiner Reduktionspeak zwischen dem zweiten und dritten Reduktionspeak erkennen. Dieser tritt bei anderen Kompositen nicht auf. Abschließend nimmt R1 wieder leicht ab. Für F9 scheint mit zunehmender Lithiierung über den ersten und zweiten Reduktionspeak der Widerstand zunächst abzunehmen, um im Bereich des dritten Reduktionspeaks zuzunehmen.

Der Ohm'sche Widerstandsverlauf für F9 weist für den gesamten Halbzyklus die niedrigsten Widerstände auf. Jedoch verändern sich die Werte mit zunehmender Lithiierung deutlich. Zu Beginn des Halbzyklus sinkt der Widerstand bis 40 % SOC von rund 1,6 Ω leicht auf ca. 1,4 Ω ab. Danach beginnt der Widerstand wieder anzusteigen. Zwischen 50 % und 60 % (0,19 V und 0,15 V) ist dabei die größte Widerstandszunahme zu beobachten. Hier steigt R1 von 1,45 Ω auf 1,8 Ω an (zweiter Reduktionspeak). Anschließend nimmt der Widerstand weiter, jedoch in sehr kleinen Schritten, zu. Auch für Komposit F9 lässt sich zu Beginn der Lithiierung bis in Potenzialbereiche nach dem ersten Reduktionspeak eine Abnahme des Widerstands beobachten. Anschließend steigt R1 bereits im Bereich des 2. Reduktionspeaks wieder an.

Der R1-Verlauf für F10 ist fast parallel zu F11. Dieser weist jedoch etwas geringere Werte zwischen 2,1 Ω und 2,3 Ω im Vergleich zu F11 auf.

Der Widerstandsverlauf für F11 ist über den gesamten Halbzyklus nahezu konstant bei 2,4 Ω und weist damit die größten Widerstände auf.

R1-Verlauf Delithiierung

Die Widerstandswerte für Elektrode F6 verlaufen während der gesamten der Delithiierung relativ konstant mit leicht ansteigender Tendenz zwischen 2,2 Ω und 2,4 Ω über den Potenzialbereich der ersten zwei Oxidationspeaks. Ein verhältnismäßig starkes Absinken des Widerstandes ist bei 10 % SOC und 0,73 V von ca. 2,4 Ω auf 2 Ω zu beobachten. Anschließend steigt dieser wieder in den zuvor genannten Wertebereich an (dritter Oxidationspeak).

Der Ohm'sche Widerstand R1 für F9 weist auch für einen Großteil der Delithiierung die geringsten Widerstandswerte auf. Von 90 % bis 20 % SOC ist R1 sehr konstant im Bereich von 1,9 Ω . Von 20 % auf 10 % SOC (ca. 0,7 V und 0,85 V) fällt der Widerstand jedoch stark auf ca. 1,45 Ω ab (dritter Oxidationspeak).

Der fast konstante Verlauf für den Ohm'schen Widerstand R1 für die Lithiierung liegt während der Delithiierung von Elektrode F10 nicht mehr vor. Der Widerstand sinkt von $2,6 \Omega$ bei 90 % SOC (0,21 V) relativ konstant bis auf $2,15 \Omega$ für 35 % (0,47 V) über den Potenzialbereich des ersten und während des zweiten Oxidationspeaks ab. Für 15 % SOC (0,63 V) fällt der Widerstand sehr steil auf $0,87 \Omega$ ab und liegt in diesem Punkt damit auch deutlich unter dem Widerstand von Elektrode F9. Bei diesem Potenzial scheint der Prozess, welcher durch den zweiten Oxidationspeak dargestellt wird, beendet zu sein. Anschließend steigt der Widerstand erneut sehr stark auf $1,95 \Omega$ an (0,72 V). Für diesen Potenzialbereich zeigt sich der Beginn des dritten Oxidationspeaks. Abschließend nimmt R1 weiter bis zum Ende der Delithiierung stark auf rund $1,25 \Omega$ bei 0,8 V ab (gegen Ende des dritten Oxidationspeaks).

Der Ohm'sche Widerstand für F11 ist über die gesamte Delithiierung, wie auch schon bei der Lithiierung, konstant und weist bei Betrachtung des gesamten Halbzyklus die größten Widerstände bei ca. $2,4 \Omega$ auf.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Für den optimalen Fall sollte sich der Ohm'sche Widerstand über den gesamten Halbzyklus kaum verändern. Dieses Verhalten lässt sich nur für Elektrode F11 beobachten. Für F10 liegt nur für die Lithiierung ein relativ konstanter Widerstandsverlauf vor. Ansonsten lassen sich für alle anderen Widerstandsverläufe zum Teil sehr deutliche Widerstandsveränderungen beobachten. Dabei scheinen deutlich Veränderungen im Widerstandsverlauf mit den Reduktions- und Oxidationspeaks im Zusammenhang zu stehen.

Während der Lithiierung scheint mit dem ersten Reduktionspeak eine Widerstandsabnahme einherzugehen (siehe F9 und F11). Wohingegen während des zweiten Reduktionspeaks nur für F6 eine weitere Abnahme des Widerstands zu beobachten ist. Für F9 und F10 ist hier ein Ansteigen des Widerstands festzustellen. Dieses unterschiedliche Widerstandsverhalten zeigt sich auch für die Delithiierung und die Oxidationspeaks. Während für F6 im Potenzialbereich der ersten zwei Oxidationspeaks R1 zunimmt, kommt es für F10 zu einer Abnahme. Ähnliches Verhalten zeigen diese zwei Komposite im Potenzialbereich um den dritten Oxidationspeak.

Ob und welche Auswirkung durch eine durch die in der Zyklovoltammetrie zu beobachtenden Peaks dargestellte Reaktion auf das Verhalten des Ohm'schen Widerstands hat, lässt sich nicht beurteilen. Eine Erklärung könnten auch Zerfalls- oder Bildungsreaktionen des Elektrolyts während der Volumenausdehnung und -kontraktion liefern.

Weiter auffällig sind die unterschiedlichen Widerstandsverläufe während der Lithiierung und Delithiierung innerhalb eines Komposits für fast alle Zusammensetzungen mit Ausnahme von F11. Trotz unterschiedlicher Verläufe können sich die Schwankungen für die Lithiierung und Delithiierung in ähnlichen

Widerstandsbereichen abspielen. Dies trifft jedoch nicht für F10 zu, da sich die Werte für die beiden Halbzyklen deutlich unterscheiden können.

Betrachtet man nun die auftretenden Widerstände der einzelnen Komposite und vergleicht diese untereinander, lassen sich für die Kompositzusammensetzung F9 mit dem größten FeSi_2 -Anteil von 50 Vol.-% die geringsten Widerstände beobachten. Die Probe mit dem nächstkleineren FeSi_2 -Anteil von 40 Vol.-% weist jedoch die größten Widerstände auf. Somit lässt sich ein positiver Einfluss des FeSi_2 auf die elektrische Leitfähigkeit vermuten, wobei hier nicht nur der FeSi_2 -Anteil ausschlaggebend zu sein scheint, sondern auch die Zusammensetzung und vermutlich auch die Verteilung im Kompositmaterial. Es scheint, als könnte man durch die Mischung eines Leiters mit einem Nicht-Leiter ebenfalls sehr gute Leitfähigkeiten erhalten. Hierfür sind die Volumenanteile der Komposite F9, F10 und F11 zu vergleichen. Trotz geringerem Volumenanteil an FeSi_2 lassen sich für F6 und F10 während der beiden betrachteten Halbzyklen überwiegend geringere Widerstandswerte beobachten.

Für weitere Analysen sollte deshalb der Einfluss der bei den entsprechenden Reduktions- und Oxidationspeaks auftretenden Prozesse auf den Widerstand überprüft werden. Zusätzlich sollte der Beobachtung nachgegangen werden, wie die geringeren Widerstände für die Kompositzusammensetzungen mit geringerem FeSi_2 -Anteil zu erklären sind. An dieser Stelle soll nochmals die Vermutung geäußert werden, dass durch die Mischung eines Leiters mit einem Nicht-Leiter bessere Leitfähigkeiten auftreten können als mit dem Leiter.

Ladungsdurchtrittswiderstand durch die SEI R2

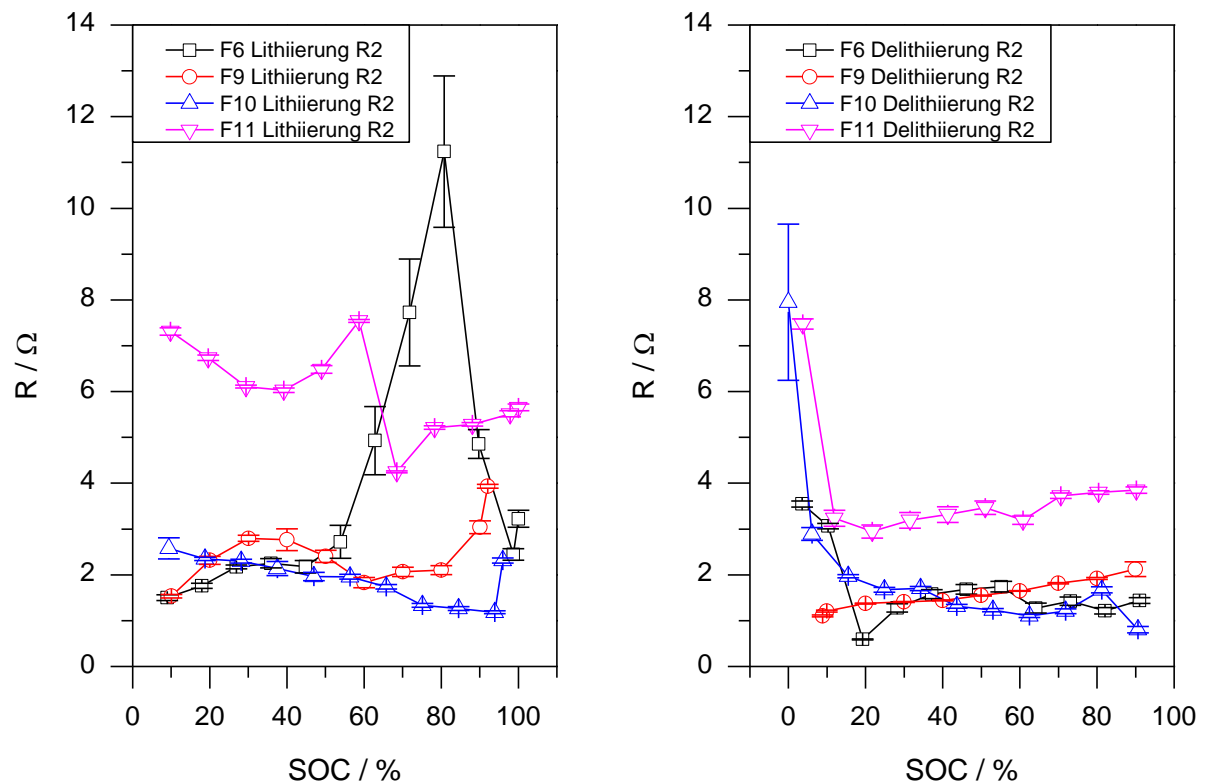


Abbildung 26: Darstellung des Ladungsdurchtrittswiderstands durch die SEI R2. Die Verläufe während der Lithiierung lassen sich dem linken Diagramm entnehmen und die der Delithiierung dem rechten Diagramm.

R2-Verlauf Lithiierung

Der Ladungsdurchtrittswiderstand durch die SEI für F6 steigt zu Beginn der Lithiierung mit einem moderaten Anstieg von 1,5 Ω auf 2,2 Ω bei 45 % SOC (0,23 V) an. Zwischen 55 % und 80 % SOC, dies entspricht 0,19 V und 0,11 V, steigt R_2 stark auf 11 Ω an. Diesem Potenzialbereich lässt sich auch der zweite Reduktionspeak zuordnen. Anschließend fällt der Widerstand wieder stark auf 2,5 Ω bei 98 % SOC ab. Hier ist im I-U-Verlauf des CVs ein kleiner Reduktionspeak zwischen dem zweiten und dritten Reduktionspeak zu erkennen. Für 100 % SOC und 0,05 V steigt der Widerstand abschließend wieder an (dritter Reduktionspeak). Das Maximum von 11 Ω ist dabei der mit Abstand größte aufgetretene Widerstand sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung.

Für F9 beginnt R_2 mit einem flachen halbkreisförmigen Verlauf zwischen 10 % (0,55 V) und 60 % SOC (0,15 V). Diesem Potenzialbereich lassen sich auch die ersten zwei Reduktionspeaks zuordnen. Das lokale Maximum liegt dabei für 0,28 V bei 2,8 Ω . Somit kann der erste Reduktionspeak mit einem Widerstandsanstieg und der zweite Peak mit einer Abnahme des Widerstands in Verbindung gebracht werden. Bei 80 % SOC (0,1 V) beginnt der Widerstand von 2,1 Ω immer stärker bis auf fast 4 Ω (über 0,08 V auf 0,06 V) anzusteigen (dritter Reduktionspeak).

Ein leicht abnehmender Widerstand von $2,6 \Omega$ auf $1,2 \Omega$ zwischen 10 % und 93 % SOC lässt sich für Elektrode F10 beobachten. Somit ist für Komposit F10 im Vergleich zu F6 und F9 über einen Potenzialbereich, in dem sich auch die ersten beiden Reduktionspeaks befinden, ein konstant abnehmender Widerstand zu erkennen. Am Ende des Halbzyklus steigt der Widerstand auf $2,3 \Omega$ von 0,1 V und 0,9 V an (Beginn des dritten Reduktionspeaks).

Elektrode F11 weist bis zu 60 % SOC die höchsten Widerstände aller Elektroden auf. Diese liegen hierbei im Bereich von ca. $7,5 \Omega$ und 6Ω . In diesem Bereich lässt sich auch der leicht ausgeprägte, jedoch über einen relativ breiten Potenzialbereich reichenden, dritte Reduktionspeak erkennen. Bei Abklingen der ablaufenden Prozesse steigt der Widerstand nach einer Abnahme zu Beginn wieder an. Bei nahezu 70 % SOC (0,14 V) fällt R2 stark auf $4,25 \Omega$ (zweiter Reduktionspeak) ab und steigt anschließend wieder bis zum Ende der Lithiierung auf $5,6 \Omega$ an.

Über den gesamten Halbzyklus betrachtet lassen sich für F11 die größten Widerstände beobachten. Die anderen drei Komposite liegen zu Beginn in einem relativ kleinen Widerstandsbereich, wobei Komposit F6 und F9 ca. 50 % SOC ähnliche Widerstandswerten trotz deutlich unterschiedlicher Zusammensetzung aufzeigen. Für F10 sind zu Beginn der Lithiierung leicht höhere Werte im Vergleich zu F6 und F9 zu erkennen, jedoch werden bereits bei 20 % bzw. 30 % SOC die Widerstandsbereiche von F9 und F6 erreicht. Durch das weitere Absinken des Widerstands lässt sich für F10 über den gesamten Halbzyklus der geringste Widerstand beobachten. Etwas überraschend sind die verhältnismäßig geringen Durchtrittswiderstände für F9, da dieses Komposit einen sehr hohen FeSi_2 -Gehalt und somit eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist.

R2-Verlauf Delithiierung

Während der Delithiierung liegt R2 für F6 bis 28 % SOC zwischen $1,2 \Omega$ und $1,7 \Omega$. Bei 19 % SOC (0,6 V) bricht der Widerstand leicht auf $0,6 \Omega$ ein (Ende zweiter Oxidationspeak). Dem schließt sich ein Anstieg auf 3Ω für 0,7 V (10 % SOC) an. Diesem Potenzialbereich ist auch der dritte Oxidationspeak zuzuordnen.

R2 nimmt über den gesamten Halbzyklus für F9 konstant von $2,1 \Omega$ auf $1,1 \Omega$ ab. Somit scheinen die unterschiedlichen Prozesse (Oxidationspeaks) keinen unterschiedlichen Einfluss auf den Widerstandsverlauf zu haben.

Ein fast linearer Anstieg von R2 lässt sich für F10 zwischen 90 % und 15 % SOC beobachten. Eine Ausnahme mit einem kleinen lokalen Maximum ist bei 0,25 V (80 % SOC) zu erkennen. In diesem Potenzialbereich lässt sich der Beginn des ersten Oxidationspeaks erkennen. Zum Ende des Halbzyklus nimmt der Widerstand sehr stark von 0,63 V (15 % SOC) über 0,72 V auf 0,81 V (0% SOC) bis auf fast 8Ω zu (dritter Oxidationspeak). Dieser Wert stellt das Maximum unter allen gemessenen Widerständen der verschiedenen Elektroden dar.

Auch für die Delithiierung weist der R2-Verlauf von Elektrode F11 über fast den gesamten Halbzyklus die höchsten Widerstandswerte auf. Dieser nimmt mit zunehmender Delithiierung leicht ab. Von 12 % auf 4 % SOC (0,73 V auf 0,87 V) nimmt R2 stark bis auf 7,5 Ω zu (dritter Oxidationspeak).

Der größte Widerstand ist für Komposit F11 zu erkennen. Für die Zusammensetzungen F6, F9 und F10 lassen sich zu Beginn der Delithiierung fast halb so große Widerstände wie für F11 beobachten. Überraschend ist, wie auch schon bei der Lithiierung, der geringe Durchtrittswiderstand für F9. Dieses Komposit zeigt einen fast linear abnehmenden Widerstand auf, welcher zum Ende der Delithiierung bei 10% SOC den geringsten Wert aufweist. Im Bereich dieses Ladezustandes sind den drei weiteren Kompositen starke Widerstandsanstiege zuzuordnen. Weiter auffällig ist außerdem der nahezu parallele Verlauf bis ca. 20 % SOC. Die geringsten Widerstände lassen sich für verschiedene Ladezustandsbereiche den drei Kompositen F6, F9, F10 zuordnen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die größten Widerstandswerte über die Lithiierung und Delithiierung betrachtet für Elektrode F11 auftreten. Außerdem liegen die Widerstände für die Komposite F6, F9 und F10 zu Beginn der Lithiierung bis 50 % SOC und für die Delithiierung von 100 % bis 30 % relativ dicht beieinander. Für die Lithiierung treten die deutlich unterschiedlichen Verläufe im Bereich von 0,22 V und für die Delithiierung im Bereich von 0,55 V auf. Diese Bereiche können dem Einsetzen der Lithiierungsschritte und dem Ende der Delithiierungsschritte zugeordnet werden. Während diesen Schritten kommt es zu den größten volumetrischen Veränderungen im System. Was während der Delithiierung sehr deutlich auffällt, ist die Tatsache, dass die Widerstände für einen großen Ladezustandsbereich sehr ähnlich sind. Gegen Ende der Delithiierung ist für fast alle Elektroden ein deutlicher Anstieg des Widerstands zu beobachten. Dieser Anstieg lässt sich für F9 jedoch nicht erkennen. Es lässt sich nicht sagen, ob dieser Anstieg von der Zusammensetzung des Komposits und damit von den SiO_2 - und FeSi_2 -Anteilen abhängt. Es ist jedoch zu vermuten, dass sich dies nicht über die Anteile der zwei Verbindungen begründen lässt, da die größten Widerstandsanstiege bei F10 und F11 auftreten, wobei das erstgenannte einen hohen SiO_2 -Anteil und das zweite Komposit einen hohen FeSi_2 -Anteil aufweist. Eine weitere Erklärung könnte auch die Konzentration der Lithium-Ionen in der Aktivmasse für die Lithiierung bzw. für die Delithiierung im Elektrolyten darstellen, welche den Ladungsdurchtritt beeinflussen könnte. Offensichtlich sind auch die teilweise deutlichen Unterschiede in den Widerstandsverläufen für die einzelnen Elektroden zwischen Lithiierung und Delithiierung. Die Delithiierung weist im Vergleich zur Lithiierung kleinere Widerstände auf. Abschließend lässt sich vermuten, dass ein großer FeSi_2 -Anteil und somit eine verbesserte Leitfähigkeit auch einen positiven Einfluss auf den Ladungsdurchtritt haben kann. Theoretisch könnte sich über die Zusammensetzung der Komposite auch die Zusammensetzung der SEI beeinflussen lassen und diese so auch Einfluss auf den Ladungsdurchtrittswiderstand R2 nehmen.

Der Einfluss der Zusammensetzung könnte dabei über die Coulomb'sche Effizienz oder mit Hilfe einer Zyklovoltammetrie des ersten Zyklus untersucht werden. Der Ladungsdurchtritt könnte jedoch auch durch nachgeschaltete Prozesse wie beispielsweise den Ladungsübergang bei der Lithiierung beeinflusst werden. Zusätzlich könnte für zukünftige Analysen die Auswirkung der Elektrolytkonzentration sowie der Einsatz weiterer Elektrolyte untersucht werden. Dies könnte sich auch auf den Ohm'schen Widerstand auswirken.

Ladungsübergangswiderstand R4

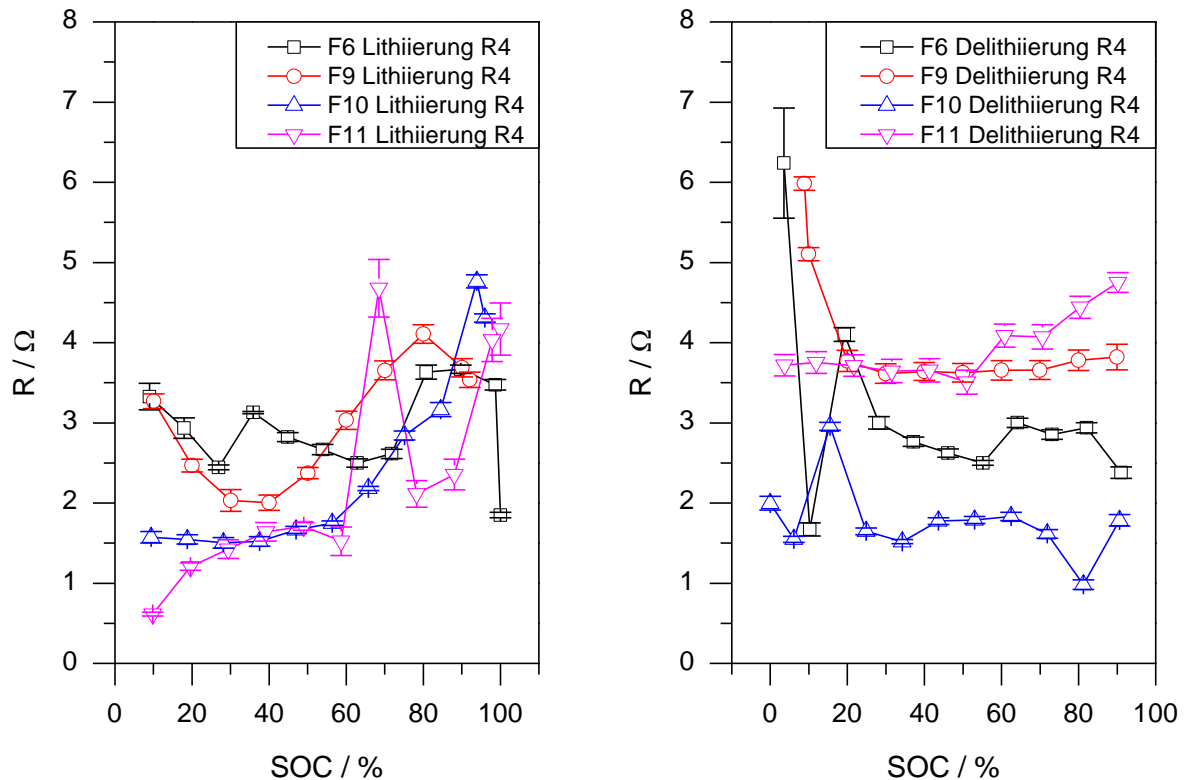


Abbildung 27: Darstellung der Verläufe des Ladungsübergangswiderstands R_4 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts).

R4-Verlauf Lithiierung

F6 weist bis zu einem Ladezustand von 54 % SOC die größten Werte für den Ladungsübergangswiderstand R_4 auf. Dabei nimmt R_4 zunächst linear von 3,3 Ω auf 2,4 Ω ab (erster Reduktionspeak). Bei 36 % SOC und 0,26 V steigt der Widerstand wieder auf 3,1 Ω an (Beginn des zweiten Reduktionspeaks). Anschließend nimmt der Widerstand erneut ab. Von 70 % auf 80 % SOC (0,13 V und 0,11 V) nimmt der Widerstand stark auf 3,6 Ω zu. Abschließend fällt R_4 bei 100 % SOC und 0,05 V ab.

Für die Elektrode F9 nimmt der R_4 zunächst von 3,3 Ω bis auf 2,2 Ω bei 40 % SOC (0,23 V) ab. Anschließend nimmt der Widerstand stetig mit zunehmender Lithiierung bis auf 4,1 Ω bei 80% SOC (0,1 V) zu. Danach nimmt der Widerstand bis zum Lithiierungsende wieder ab (dritter Reduktionspeak).

Zu Beginn der Lithiierung sind bis 40 % SOC fast konstante Werte für R4 des Komposits F10 zu erkennen. Mit zunehmender Lithiierung nimmt dabei auch der Widerstand zu. Das Maximum ist bei 94 % SOC mit 4,8 Ω zu beobachten. Die größte Widerstandszunahme tritt dabei zwischen 0,13 V und 0,11 V (85 % und 94 % SOC) auf (dritter Reduktionspeak). Abschließend fällt R4 wieder ab (0,09 V).

F11 weist mit einer Ausnahme über die gesamte Lithiierung betrachtet die geringsten Ladungsübergangswiderstände auf. Dabei beginnt die Lithiierung mit einem bogenförmigen Verlauf bei 0,6 Ω . Für 70 % SOC (0,14 V) ist ein starker Anstieg des Widerstandes auf 4,7 Ω zu erkennen (Ende zweiter Reduktionspeak). Danach sinkt R4 wieder ab, um anschließend erneut mit zunehmender Lithiierung anzusteigen. Die größte Zunahme ist dabei zwischen 88 % und 98 % SOC (0,099 V bis 0,077 V) von 2,4 Ω auf 4 Ω zu erkennen (dritter Reduktionspeak).

Es sollen nun noch die Komposite untereinander verglichen werden. Dabei lässt sich keinem Komposit für den Ladungsübergangswiderstand R4 während der Lithiierung die größten Widerstandswerte alleine zuordnen. Vielmehr lassen sich verschiedenen Ladezustandsbereichen Komposite mit den in diesem Bereich größten Widerstand zuordnen. Bis 50 % SOC lassen sich für F6 die größten Widerstände erkennen. In diesem Bereich weist F11 bis 40 % SOC die geringsten Widerstandswerte auf. Überraschend ist hier, dass das Komposit F9 mit ebenfalls einem hohen FeSi_2 -Anteil ein gegensätzliches Verhalten zu F11 zu erkennen gibt. Zwischen 50 % und 90 % SOC sind bis auf eine Ausnahme für F9 die größten Widerstände zu beobachten. Zum Ende der Lithiierung sind dann die größten Widerstände für F10 zu erkennen. Bei Betrachtung des gesamten Halbzyklus lassen sich für F11 bis auf eine Ausnahme, ein sehr steiler Widerstandsanstieg bei 70 % SOC, die geringsten Widerstandswerte feststellen.

R4-Verlauf Delithiierung

Zu Beginn der Delithiierung ist von 82 % bis 64 % SOC ein kleines Plateau um die 2,9 Ω sichtbar. Im weiteren Verlauf nimmt der Widerstand mit zunehmender Delithiierung bis 0,63 V (20 % SOC) auf ca. 4 Ω zu. Darauf folgt eine starke Abnahme von R4 für 0,73 V auf ca. 1,6 Ω . Diesem Potenzialbereich kann auch der dritte Oxidationspeak zugeordnet werden. Abschließend steigt der Widerstand sehr stark auf ca. 6,3 Ω bei 0,84 V an (nach drittem Oxidationspeak).

Das Widerstandsverhalten von F9 während der Delithiierung unterscheidet sich von dem der Delithiierung. Hierbei ist ein zunächst nahezu konstanter Widerstand bei ca. 3,7 Ω bis 20 % SOC (0,68 V) zu beobachten. Dadurch lässt sich vermuten, dass die zwei Delithiierungsprozesse, welche durch die zwei Oxidationspeaks repräsentiert werden, keinen Einfluss auf den Ladungsübergangswiderstand haben. An den vorhergehenden konstanten Verlauf schließt sich eine starke Zunahme über 0,84 V und 0,89 V auf bis fast 6 Ω an (während bzw. nach drittem Oxidationspeak). Hinzuzufügen ist, dass für F9 neben F11 die größten Widerstandswerte aller Zusammensetzungen für die Delithiierung zu beobachten sind.

Für F10 sind während der Delithiierung die geringsten Widerstände aller Zusammensetzungen zu beobachten. Sie befinden sich mit zwei Ausnahmen über den gesamten Halbzyklus im Bereich von 1,5 Ω bis 2 Ω . Für 80 % SOC (0,25 V) fällt der Widerstand auf 1 Ω (vor erstem Oxidationspeak). Die zweite Auffälligkeit befindet sich bei 15 % SOC und 0,63 V. Hier steigt R4 stark auf 2,9 Ω an (Beginn dritter Oxidationspeak).

Die Widerstände über den gesamten Halbzyklus betrachtet liegen für F11 im Bereich von 4,7 Ω und 3,5 Ω . Dabei weist F11 zu Beginn der Delithiierung bis 50 % SOC die größten Widerstände auf. Anschließend treten in Potenzialbereichen nach dem ersten Oxidationspeak fast keine Veränderungen von R4 auf. Zeitweise lassen sich zwischen 50 % und 20 % für F11 und F9 die fast dieselben Widerstandswerte beobachten.

Vergleicht man die Widerstandsverläufe aller Komposite für die Delithiierung von R4, ist zu erkennen, dass für die Komposite mit den höchsten FeSi_2 -Anteilen die größten Widerstände zu beobachten sind. Die geringsten Widerstände lassen sich, wie zu vermuten ist, bei dem Komposit mit dem höchsten SiO_2 -Anteil F10 erkennen. F6 und F9 zeigen beide zum Ende der Lithiierung einen starken Widerstandsanstieg. Des Weiteren lässt sich für F6 und F10 im Bereich von 20 % SOC dasselbe Verhalten erkennen. Dieser Anstieg kann über diesen Potenzialbereich vermutlich dem dritten Oxidationspeak zugeordnet werden. Diese Vermutung lässt sich dadurch bekräftigen, da die beiden Komposite F6 und F10 hohe SiO_2 -Anteile aufweisen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Lithiierung treten über den gesamten Halbzyklus betrachtet die größten Widerstände für die Zusammensetzung F6 und F9 auf und die geringsten lassen sich für F11 mit dem höchsten FeSi_2 -Anteil beobachten. Für die Delithiierung zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier können die kleinsten Widerstände F10 mit dem höchsten SiO_2 -Anteil zugeteilt werden. Die größten Widerstände weisen dabei die Komposite F9 und F11 mit den größten FeSi_2 -Volumenanteilen und dadurch einer guten Leitfähigkeit auf. Bei genauer Betrachtung des Lithiierungszyklus kann vermutet werden, dass eine gute Leitfähigkeit auch den Ladungsübergang positiv beeinflussen kann. Da jedoch für die Delithiierung die größten Widerstände für F9 und F11 zu beobachten sind, scheint dieser positive Effekt für die Delithiierung nicht aufzutreten.

Dadurch lässt sich schwer ein beeinflussender Effekt sowohl des SiO_2 -Anteils als auch des FeSi_2 -Anteils auf den Ladungsübergangswiderstand ausmachen. Es scheint, als ob ein hoher FeSi_2 -Anteil für die Lithiierung einen positiven Effekt auf den Ladungsübergang haben kann. Mit zunehmender Lithiierung lässt sich bei allen Zusammensetzungen ein Anstieg des Ladungsübergangswiderstands erkennen. Hier könnte sich vermuten lassen, dass mit zunehmender Lithiierung der Widerstand aufgrund der begrenzten Lithium-Aufnahmefähigkeit des Siliciums zunimmt oder dass aufgrund der inaktiven Elemente eine weitere Lithiierung, welche eine weiterer Volumenzunahme bedingt, verhindert werden kann. Somit wird die zunehmende Lithiierung bei hohen Ladezuständen erschwert.

Sehr deutlich lassen sich auch die teilweise sehr deutlichen Widerstandsverläufe während der Lithiierung und Delithiierung eines Komposits erkennen. Dies lässt sich vor allem bei den Kompositen F9, F10 und F11 sehr deutlich erkennen. So verändert sich beispielsweise der wellenförmige Widerstandsverlauf für F9 zu einem nahezu konstanten Widerstandsverlauf über fast den kompletten Halbzyklus mit einem steilen Widerstandsanstieg zum Ende der Delithiierung. Diese unterschiedlichen Widerstandsverläufe für Lithiierung und Delithiierung, welche sich auch bereits für andere Widerstandselemente gezeigt haben, sollten dabei für die Verwendung solcher Elektrodenysteme nicht unbeachtet bleiben. Für F9 und F11 sind so beispielsweise die Widerstände für die Delithiierung größer als für die Lithiierung. Für F10 verhält es sich eher umgekehrt. Kleine Widerstände lassen sich für die Delithiierung beobachten.

Für den Ladungsübergangswiderstand wird vermutet, dass dieser sich mit zunehmendem SiO_2 -Anteil verringert. Die Grundlage hierfür liegt auf der Hypothese, dass Li_4SiO_4 , welches während des ersten Zyklus bei der Reaktion mit Lithium entsteht und irreversibel und somit inaktiv ist, ein guter Ionen-Leiter sein soll und dadurch sogar ein schnellerer Ladungsübergang als bei Graphit auftreten kann [18].

Abschließend lässt sich vermuten, dass ein geringer Widerstand für den Ladungsübergang durch das FeSi_2 für während der Lithiierung, aber hauptsächlich durch das SiO_2 beeinflusst wird und somit die oben genannte Hypothese teilweise bestätigt werden kann. Für nachfolgende Untersuchungen können beispielsweise noch die Auswirkungen unterschiedlicher Temperaturen auf den Ladungsübergang berücksichtigt werden.

Diffusionswiderstand W6

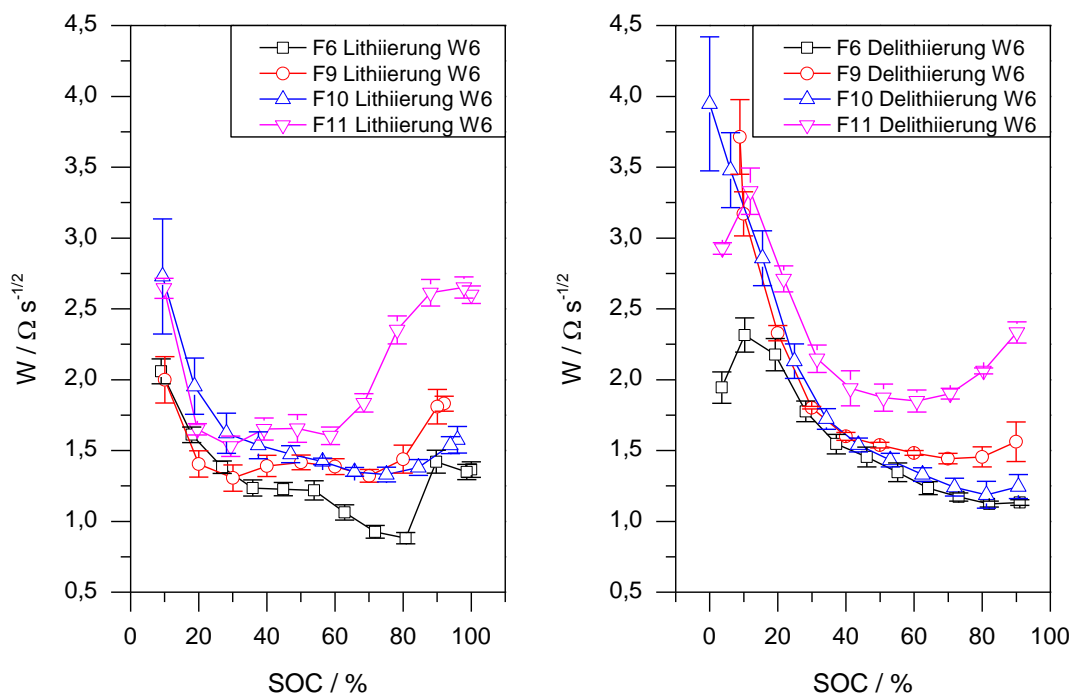


Abbildung 28: Darstellung der Widerstandsverläufe der Diffusion W6 für die Lithiierung (links) und für die Delithiierung (rechts).

W6-Verlauf Lithiierung

Der Diffusionswiderstand für F6 nimmt vom Beginn der Lithiierung bis 80 % SOC (0,11 V) mit einem Plateau zwischen 35 % und 54 % SOC (0,26 V und 0,19 V) ab. Das kleine Plateau könnte dabei in den Potenzialbereich des zweiten Oxidationspeaks fallen. Insgesamt sinkt der Widerstand W6 dabei von 2 Ω auf 0,88 Ω ab. Für 90 % SOC (0,09 V) steigt der Widerstand auf 1,4 Ω (dritter Reduktionspeak) und sinkt abschließend wieder leicht ab. Über die gesamte Lithiierung betrachtet, sind die geringsten Widerstände für F6 beobachtbar.

Bis zu 30 % SOC (0,28 V) liegen fast identische Widerstandsverläufe für F6 und F9 vor. Dies entspricht dem Potenzialbereich während des ersten Reduktionspeaks und danach. Dem schließt sich ein sehr flacher halbkreisförmiger Verlauf an. W6 liegt hier im Bereich von 1,3 Ω . Ein kleines lokales Maximum ist dabei bei 50 % SOC und 0,18 V zu erkennen (zweiter Reduktionspeak). Von 80 % auf 90 % SOC (0,1 V und 0,08 V) beginnt der Diffusionswiderstand deutlich anzusteigen. Eine Zunahme von 1,4 Ω auf 1,8 Ω ist zu erkennen (kurz vor dem dritten Reduktionspeak).

Zu Beginn der Lithiierung nimmt W6 für F10 zunächst deutlich von 2,7 Ω auf 1,6 Ω bei 0,31 V und 30 % SOC ab (erster Reduktionspeak). Danach ist nur noch eine sehr flache Abnahme des Widerstands festzustellen. Ab 75 % SOC (0,15 V) lässt sich bis zum Ende des Halbzyklus ein erneutes Ansteigen des Widerstandes beobachten (dritter Reduktionspeak).

Für F11 beginnt die Lithiierung mit einem steilen Absinken des Widerstands von fast 2,7 Ω auf 1,7 Ω (erster Reduktionspeak). Der weitere Verlauf bis ca. 60 % ist dabei sehr ähnlich zu dem von F9 (zweiter Reduktionspeak). Anschließend steigt W6 von 60 % bis 90 % SOC mit zunehmender Lithiierung deutlich an. Ab hier steigt der Diffusionswiderstand auch im Vergleich zu den anderen Elektroden deutlich stärker an.

Vergleicht man nun die Widerstandsverläufe der vier Komposite untereinander, fällt zunächst auf, dass bis zu einem Ladezustand von 30 % die Widerstandsverläufe von F6 und F9 sowie mit etwas höheren Widerstandswerten F10 und F11 ähnliche Verläufe zeigen. Anschließend nehmen die Widerstände von F6 und F9 weiter ab. Die Widerstandsverläufe für F9 und F11 sehen sich über den gesamten Halbzyklus qualitativ sehr ähnlich. Jedoch scheint, als würden eine bessere Leitfähigkeit und somit ein höherer FeSi_2 -Anteil die Diffusion positiv beeinflussen. Die Unterschiede werden dabei vor allem mit zunehmender Lithiierung, also bei hohen Ladezuständen deutlicher. Werden hierzu die Komposite F9 und F10 verglichen, so lassen sich bei Betrachtung des gesamten Halbzyklus für F9 trotz geringem SiO_2 -Anteil von 10 Vol.-% und hohem FeSi_2 -Gehalt geringere Widerstände feststellen. Die größten Unterschiede lassen sich dabei zu Beginn der Lithiierung bis ca. 30% SOC betrachten.

Für die Diffusion wird neben dem Einsatz von Nanopartikeln vermutet, dass das während des ersten Zyklus aus SiO_2 gebildete $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ aufgrund seiner tunnelartigen

Struktur, indem es einen einfachen Diffusionspfad bereitstellt, die Diffusion positiv beeinflussen kann [33]. Dies könnte für einen Vergleich zwischen den Kompositen F6, F10 und F11 bestätigt werden. Jedoch muss aufgrund des Widerstandsverlaufs für F9 auch der Einfluss der Leitfähigkeit berücksichtigt und vor allem verstanden werden. Hierzu sollten zukünftig noch weitere Untersuchungen angesetzt werden.

W6-Verlauf Delithiierung

Für die Delithiierung sind für F6 ebenfalls die geringsten Widerstände zu beobachten. Dabei ist der für die Delithiierung typische Verlauf erkennbar. Zu Beginn treten üblicherweise die geringsten Widerstände auf. Diese nehmen mit zunehmender Delithiierung bis auf ein Maximum zu. Gegebenenfalls ist nach Erreichen des Maximums ein abschließendes Absinken des Widerstands beobachtbar. Für F6 nimmt der Diffusionswiderstand von $1,1 \, \Omega$ auf $2,3 \, \Omega$ ($0,73 \, \text{V}$) zu (dritter Oxidationspeak). Abschließend fällt dieser, wie bereits beschrieben, leicht ab.

Auch für F9 ist der typische Verlauf des Diffusionswiderstandes zu erkennen. Bis 30 % SOC ($0,56 \, \text{V}$) lassen sich nur geringe Veränderungen beobachten (nach dem zweiten Oxidationspeak). Anschließend nimmt W6 mit zunehmender Delithiierung immer stärker bis auf einen Wert von $3,7 \, \Omega$ für 9 % SOC und $0,99 \, \text{V}$ zu.

Für F10 lässt sich über den gesamten Halbzyklus ein mit zunehmender Delithiierung ansteigender Widerstand beobachten. Dieser steigt dabei von $1,2 \, \Omega$ auf fast $4 \, \Omega$ an.

Auch für die Delithiierung zeigen sich für die Zusammensetzung F11 die größten Widerstände. Mit einer Widerstandsabnahme beginnt die Delithiierung von F11. Diese Abnahme klingt bis 60 % SOC ($0,34 \, \text{V}$) ab (erster Oxidationspeak). Anschließend nimmt W6 zunächst mit zunehmender Delithiierung leicht und ab 30 % SOC ($0,5 \, \text{V}$) deutlich stärker zu (Abklingen des zweiten Oxidationspeaks). Ein Maximum befindet sich bei 10 % SOC und $0,73 \, \text{V}$ mit $3,3 \, \Omega$. Abschließend sinkt der Widerstand erneut (dritter Oxidationspeak).

Die Widerstände der vier Komposite werden im Folgenden miteinander verglichen. Hierbei fällt zunächst der fast parallele Verlauf von F6 und F10 mit einer nur sehr geringen Differenz bis zu einem Ladezustand von 20 % auf. Ab diesem Ladezustand lässt sich für F6 keine weitere große Widerstandszunahme beobachten. Für F10 jedoch steigt der Widerstand auf einen fast doppelt so hohen Widerstand an wie für F6. Für F9 lassen sich zu Beginn der Delithiierung leicht höhere Widerstandswerte als für F6 und F10 erkennen. Diese nähern sich jedoch mit zunehmender Delithiierung denen der beiden Komposite mit einem hohen SiO_2 -Anteil an, um anschließend im Verlauf dem von F10 nahezu identisch zu sein. F11 lässt zu Beginn die größten Widerstände erkennen. Der Verlauf nähert sich jedoch mit zunehmender Delithiierung den Widerstandsverläufen von F9 und F10 an und weist zum Ende der Delithiierung einen geringeren Maximalwert des Widerstandes an als F9 und F10.

Es ist deshalb zu vermuten, dass für geringe Diffusionswiderstände nicht nur der SiO_2 -Anteil wichtig ist, sondern auch eine gute Leitfähigkeit. Dies wird vor allem durch den

Vergleich von F6 und F10 deutlich. Zu Beginn verhalten sich die Widerstände fast identisch, mit zunehmender Delithiierung und vermutlich immer längeren Diffusionswegen scheint jedoch auch der FeSi_2 -Anteil an Bedeutung zu gewinnen. F6 weist auch die geringsten Widerstände während der Delithiierung auf.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Für F6 lassen sich sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung ähnliche Widerstandsbereiche erkennen. Ebenfalls sind für diese Kompositzusammensetzung, sowohl für die Lithiierung als auch die Delithiierung, die geringsten Diffusionswiderstände erkennbar. F11 weist dabei die größten Widerstände auf. Diese sind vor allem zu Beginn der Lithiierung und ab ca. 70 % SOC deutlich. Zwischen 30 % und 60 % SOC liegen die Diffusionswiderstände in einem relativ engen Wertebereich. Während der Delithiierung lassen sich ebenfalls für F11 die größten Widerstände erkennen. Zwischen 40 % und 20 % SOC lassen sich die Widerstandsverläufe aller vier Composite qualitativ unterscheiden. Danach sehen sich die Verläufe von F6 und F11 sowie F9 und F10 sehr ähnlich.

Etwas überraschend sind jedoch die Widerstandsverläufe der Zusammensetzung F9. Diese weist einen FeSi_2 -Anteil von 50 Vol.-%. Aus diesem Grund würde man für F9 die größten Diffusionswiderstände vermuten. Wie jedoch eine sehr gute Leitfähigkeit die Diffusion unterstützen kann, sollte in weiteren Versuchen herausgefunden werden.

Somit lässt sich festhalten, dass die Diffusion über den gesamten Verlauf der Lithiierung und Delithiierung maßgeblich über den SiO_2 -Gehalt beeinflusst wird. Jedoch ist zu vermuten, dass für eine gute Diffusion auch der FeSi_2 -Anteil eine entscheidende Rolle spielt. Für geringe Diffusionswiderstände sind deshalb ähnliche Volumenanteile von SiO_2 und FeSi_2 zu präferieren.

3.3 Analyse der Elektroden mit 45 Vol.-% Silicium

Nachfolgend werden zwei Elektroden mit identischer Zusammensetzung ($\text{Si}:\text{SiO}_2:\text{FeSi}_2 = 45,8:25,5:28,7$) jedoch unterschiedlichen Mahlzeiten von 30 Stunden (F5) und 40 Stunden (F7) miteinander verglichen.

3.3.1 Analyse und Vergleich der Widerstandsverläufe für R1, R2, R4 und W6

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Widerstandsverläufe für den ohmschen Widerstand R1, den Ladungsdurchtrittswiderstand durch die SEI R2, den Ladungsübergangswiderstand R4 und den Diffusionswiderstand W6, welche aus den Fits erhalten wurden, nacheinander dargestellt und analysiert. Für die Darstellung der Verläufe wird der Widerstand über den Ladezustand aufgetragen.

Ohm'scher Widerstand R1

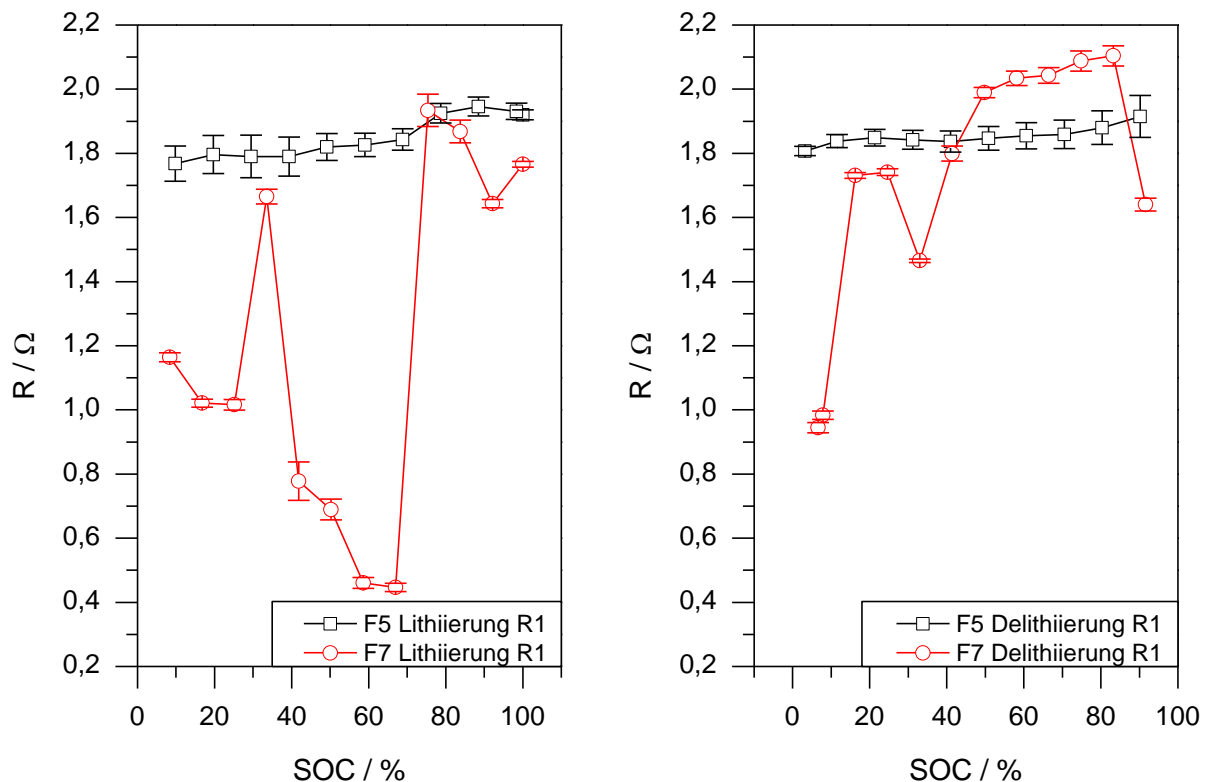


Abbildung 29: Darstellung zweier Widerstandsverläufe für den Ohm'schen Widerstand R1 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts).

R1-Verläufe Lithiierung

Zu beobachten sind zwei sehr unterschiedliche Widerstandsverläufe. Für F5 ist ein relativ konstanter Verlauf im Bereich von 1,8 Ω und 1,95 Ω zu erkennen. Bei genauer Betrachtung ist eine leicht ansteigende Tendenz des Widerstands festzustellen.

Das Verhalten des Widerstands für Elektrode F7 zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu F5. Mit zunehmender Lithiierung lässt sich bei einem geringeren Widerstand eine abnehmende Tendenz feststellen. Eine Ausnahme liegt jedoch bei 33 % SOC und 0,28 V vor. Hier steigt der Widerstand stark auf fast 1,7 Ω an, um anschließend sofort wieder stark abzusinken (nach dem zweiten und vor dem dritten Reduktionspeak). Der geringste Widerstand mit ca. 0,4 Ω lässt sich bei 67 % SOC und 0,15 V feststellen (nach zweitem Reduktionspeak). Danach steigt der Widerstand stark auf 1,9 Ω für 0,13 V (75 % SOC) an (Beginn dritter Reduktionspeak).

Für F7 lassen sich trotz großer Schwankungen im Widerstandsverlauf deutlich geringere Werte als für F5 feststellen. Es ist zu vermuten, dass eine längere Mahlzeit zu homogenen Verteilungen der Kompositmaterialien führt und dadurch die Leitfähigkeit positiv beeinflusst wird. Auffällig für F7 ist auch, dass der Widerstand im Potenzialbereich der zwei Reduktionspeaks mit abnehmendem Potenzial sinkt. Jedoch lässt sich im Potenzialbereich zwischen den beiden Reduktionspeaks ein starker Anstieg von R_1 beobachten. Die Legierungsphase, welche durch den dritten

Reduktionspeak dargestellt wird, scheint dabei eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit aufzuweisen, was mit einem steilen Widerstandsanstieg in diesem Potenzialbereich begründet werden kann.

R1-Verläufe Delithiierung

Für die Delithiierung lässt sich für F5 ein fast identischer Verlauf im Vergleich zur Lithiierung beobachten. Auch hier verändert sich der Widerstand über den gesamten Halbzyklus kaum.

Der Widerstand für F7 steigt zunächst zu Beginn der Delithiierung an, um anschließend mit zunehmender Delithiierung weiter abzunehmen. Bei 40 % SOC steigt der Widerstand wieder an, um kurz darauf wieder abzusinken (zweiter Oxidationspeak).

Für die Delithiierung lässt sich der Effekt einer längeren Mahlzeit und einer daraus resultierenden besseren Leitfähigkeit nicht deutlich erkennen. F7 weist dabei für ca. 50 % des Halbzyklus geringere Widerstände auf und für die anderen 50 % SOC größere Widerstände. Dies könnte sich damit erklären lassen, dass die entstehenden Legierungen geringere Leitfähigkeiten aufzeigen.

Zusammenfassung

Elektrode F5 zeigt sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung einen sehr konstanten Widerstandsverlauf auf. Für die Lithiierung lassen sich für F5 im Vergleich zu F7 höhere Widerstände beobachten. Während der Delithiierung liegen für ca. 50 % des Halbzyklus die Werte für F7 über denen von F5. Auffallend für F7 sind die deutlichen Schwankungen der Widerstände sowohl während der Delithiierung als auch bei der Lithiierung. Die Potenziale der Ladezustände, bei denen es zu plötzlichen Änderungen im Widerstandsverlauf kommt, lassen sich vermutlich mit den Potenzialen der Reduktions- und Oxidationspeaks in Verbindung bringen. Hierbei folgt auf einen plötzlichen Widerstandsanstieg eine erneute Widerstandsabnahme. Vermutlich weisen die verschiedenen Legierungsphasen unterschiedliche Leitfähigkeiten auf.

Ladungsdurchtrittswiderstand durch die SEI R2

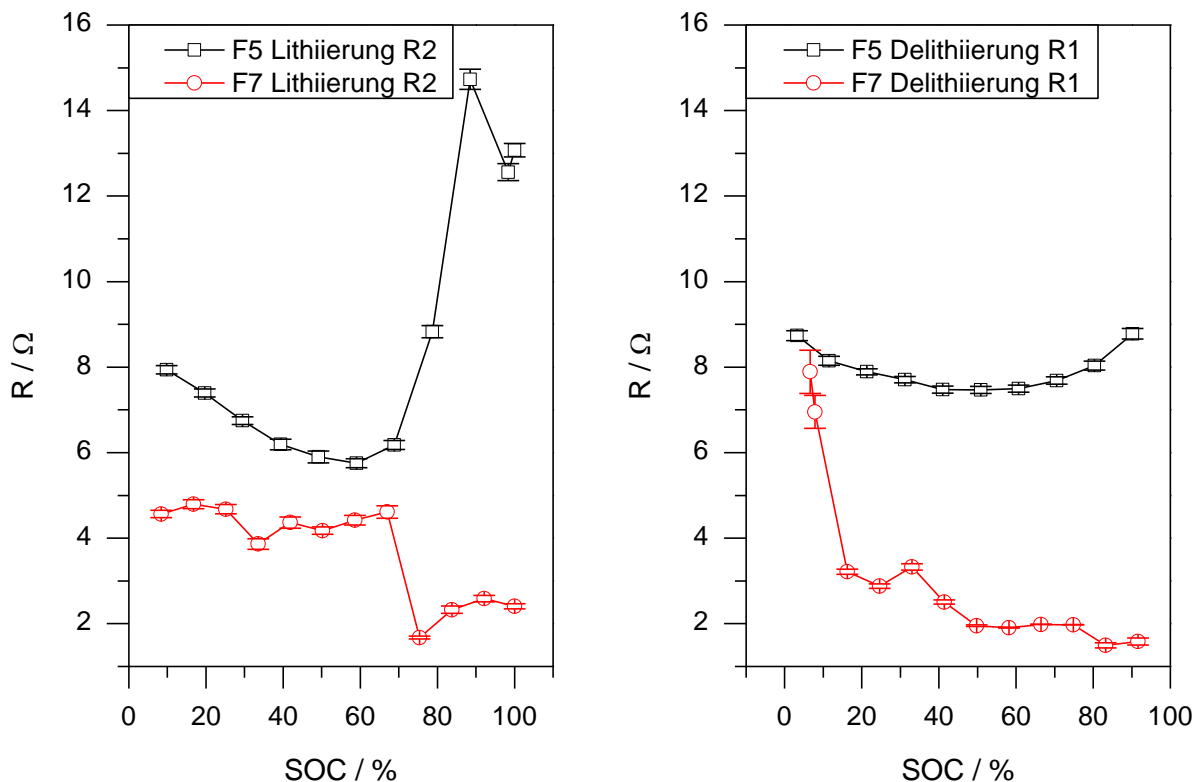


Abbildung 30: Darstellung von zwei Verläufen für den Ladungsdurchtrittswiderstand R2 während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts)

R2-Verläufe Lithiierung

Deutlich unterschiedliche Widerstandverläufe für die Lithiierung lassen sich auch für R2 feststellen. Für F5 lassen sich, beginnend bei ca. 8 Ω , mit zunehmender Lithiierung abnehmende Widerstände feststellen. Ab 70 % SOC (0,16 V) beginnen die Widerstände dann wieder zu steigen. Mit zunehmender Lithiierung nimmt dabei auch die Widerstandszunahme immer stärker zu. Bei 90 % SOC und 0,12 V erreicht der Widerstand sein Maximum bei über 14 Ω und fällt in der Folge wieder ab (vor drittem Reduktionspeak).

Der Widerstand R2 für F7 verhält sich zunächst, kleine Schwankungen inbegriffen, relativ konstant. Um die 70 % SOC und 0,15 V fällt der Widerstand von ca. 4,5 Ω auf 1,6 Ω (nach zweitem Reduktionspeak). Anschließend nimmt R2 wieder leicht zu.

Für das Komposit, welches eine längere Mahlzeit aufweist, lassen sich für den Ladungsdurchtrittswiderstand geringere Widerstandswerte beobachten. Aufgrund der längeren Mahlzeit und der homogenen Verteilung aller Bestandteile könnte sich die Zusammensetzung oder die Dicke der SEI unterscheiden. Dies könnte sich auch während der Volumenausdehnung negativ auf den Ladungsdurchtritt auswirken. Für F5 ist hierzu ab ca. 70 % SOC ein starker Widerstandsanstieg zu beobachten.

R2-Verläufe Delithiierung

Während der Delithiierung unterscheiden sich die Verläufe von F5 und F7 im Vergleich zur Lithiierung deutlich. Im Vergleich zu F7 treten für F5 über die gesamte Delithiierung relativ geringe Schwankungen auf. Die Widerstände liegen dabei in Bereichen zwischen $7,5 \, \Omega$ und $9 \, \Omega$. Die Delithiierung für Elektrode F7 beginnt mit deutlich geringeren Widerständen als für F5. Dabei ist mit zunehmender Delithiierung eine Zunahme des Widerstandes zu beobachten. Bei fast vollständiger Delithiierung lassen sich fast die gleichen Widerstandswerte für F7 wie für F5 feststellen.

Zusammenfassung

Wie bereits beschrieben wurde, lassen sich sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung für F7 im Vergleich zu F5 geringere Widerstände feststellen. Die Widerstandsverläufe während der Lithiierung unterscheiden sich dabei nicht nur qualitativ, sondern teilweise auch in ihrem Wertebereich. Wie bereits erwähnt, könnten aufgrund der verschiedenen Mahlzeiten Unterschiede in Dicke und Zusammensetzung der SEI auftreten.

Ladungsübergangswiderstand R4

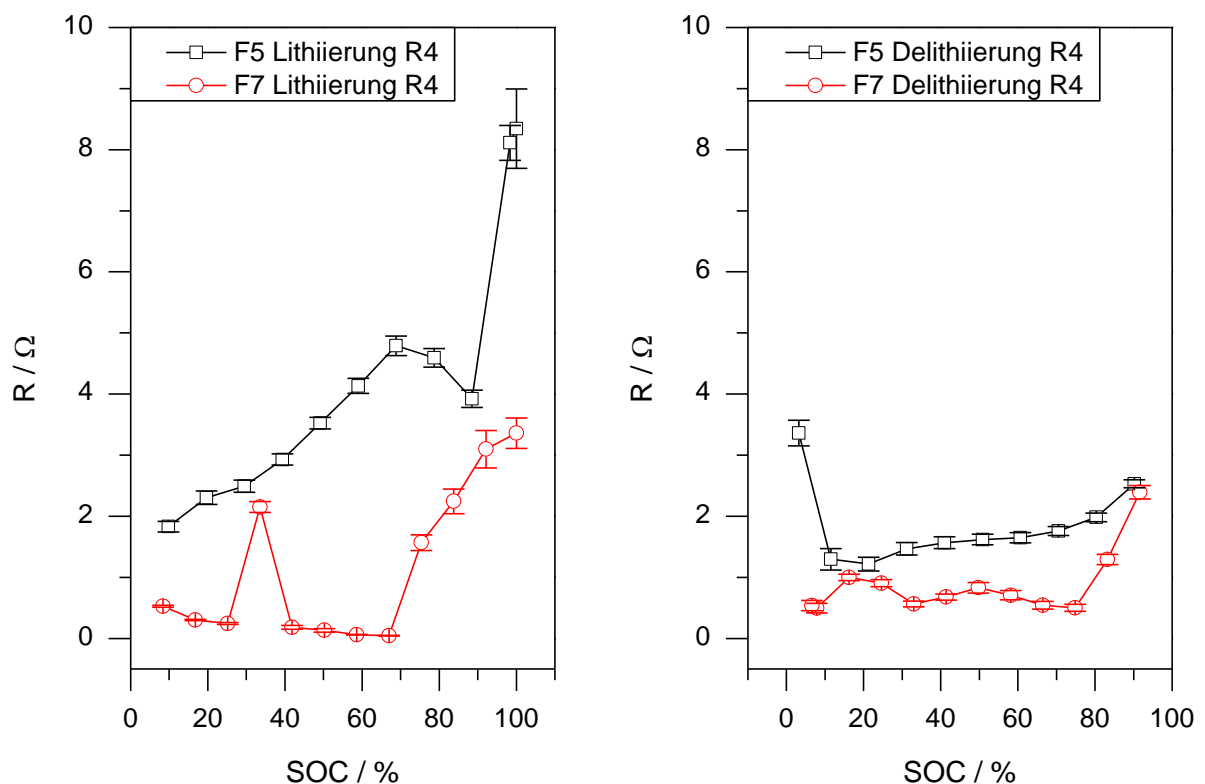


Abbildung 31: Darstellung von zwei Widerstandsverläufen für den Ladungsübergang R4 während der Lithiierung (links) und der Delithiierung (rechts).

R4-Verläufe Lithiierung

F5 weist während der Lithiierung zu jedem Zeitpunkt höhere Widerstände auf als F7. Dabei nimmt der Widerstand von F5 mit zunehmender Lithiierung zunächst von ca. 2

Ω auf fast 5 Ω zu. Ein starker Anstieg von R4 von 4 Ω auf 8 Ω lässt sich von 88 % auf 98 % SOC (0,12 V auf 0,1 V) beobachten (dritter Reduktionspeak).

F7 weist bis fast 70 % SOC, mit einer Ausnahme um die 30 % SOC, einen sehr geringen Widerstand von unter 1 Ω auf. Bei 30 % SOC und 0,27 V steigt der Widerstand kurzzeitig auf fast 2 Ω an (zwischen dem ersten und zweiten Reduktionspeak). Ab ca. 70 % SOC (0,15 V) ist eine deutliche Widerstandszunahme bis auf 3,4 Ω zu erkennen (nach zweitem Reduktionspeak).

Für die Probe mit längeren Mahlzeiten lassen sich für den gesamten Halbzyklus geringere Ladezeiten erkennen. Dabei unterscheiden sich auch die Widerstandsverläufe deutlich. Während F7 zu Beginn der Lithiierung einen, bis auf eine Ausnahme, fast konstanten Widerstandsverlauf bis 70 % SOC aufzeigt, steigt der Widerstand hingegen für F5 für diesen Ladezustandsbereich kontinuierlich an. Deutlich früher als bei F5 kommt es dann jedoch für F7 bei ca. 70 % zu einer deutlichen Widerstandszunahme. Es scheint, als lässt sich während den ersten zwei Lithiierungsschritten (erster und zweiter Reduktionspeak) ein fast konstanter Ladungsübergang feststellen. Nur in dem Potenzialbereich zwischen den beiden Reduktionsstufen lässt sich ein deutlich höherer Widerstand beobachten. Für F5 nimmt über denselben Potenzialbereich mit zunehmender Lithiierung R4 zu.

R4-Verläufe Delithiierung

Für F5 treten während der Delithiierung im Vergleich zur Lithiierung geringe Schwankungen und deutlich geringere Widerstände auf. Der Widerstand für F5 liegt nahezu über die gesamte Delithiierung zwischen 1 Ω und 2 Ω . Nur am Ende der Delithiierung steigt der Widerstand auf über 3 Ω an (0,67 V auf 0,78 V).

Der Widerstand von F7 sinkt zunächst zu Beginn der Delithiierung von ca. 2 Ω auf 1 Ω ab. Anschließend bleibt der Widerstand für den restlichen Verlauf zwischen 1 Ω und 0,5 Ω . Der Widerstand für F7 ist auch für die Delithiierung geringer als für F5.

Der Ladungsübergangswiderstand R4 zeigt während der Delithiierung für F5 deutlich geringere Widerstandswerte als während der Lithiierung. Jedoch lassen sich auch hier für F7 die geringeren Widerstände über den gesamten Halbzyklus beobachten. Unterschiede lassen sich auch in den Widerstandsverläufen feststellen. Während für F7 zu Beginn der Delithiierung eine starke Abnahme des Widerstands zu erkennen ist, lässt sich für F5 hingegen eine geringere Abnahme des Widerstands beobachten. Anschließend nimmt der Widerstand für F5 weiter ab, wohingegen F7 eine eher ansteigende Tendenz aufweist. Zum Ende der Delithiierung lässt sich noch ein gegensätzliches Widerstandsverhalten beobachten. Bei ca. 20 % SOC sinkt der Widerstand für F7 ab. Für F5 ist jedoch eine deutliche Zunahme des Widerstands zu erkennen.

Zusammenfassung

Deutliche Unterschiede der Verläufe lassen sich zwischen der Lithiierung und Delithiierung erkennen. Diese Unterschiede sind vor allem für Komposit F5 mit einer geringeren Mahlzeit deutlicher. Sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung sind für F7 die geringeren Widerstände zu beobachten. Es lässt sich vermuten, dass aufgrund der höheren Mahlzeit eine bessere Verteilung der drei Bestandteile Si, FeSi_2 und SiO_2 bzw. Li_4SiO_4 vorliegt, wodurch ein besserer Ladungsübergang ermöglicht wird.

Diffusionswiderstand W6

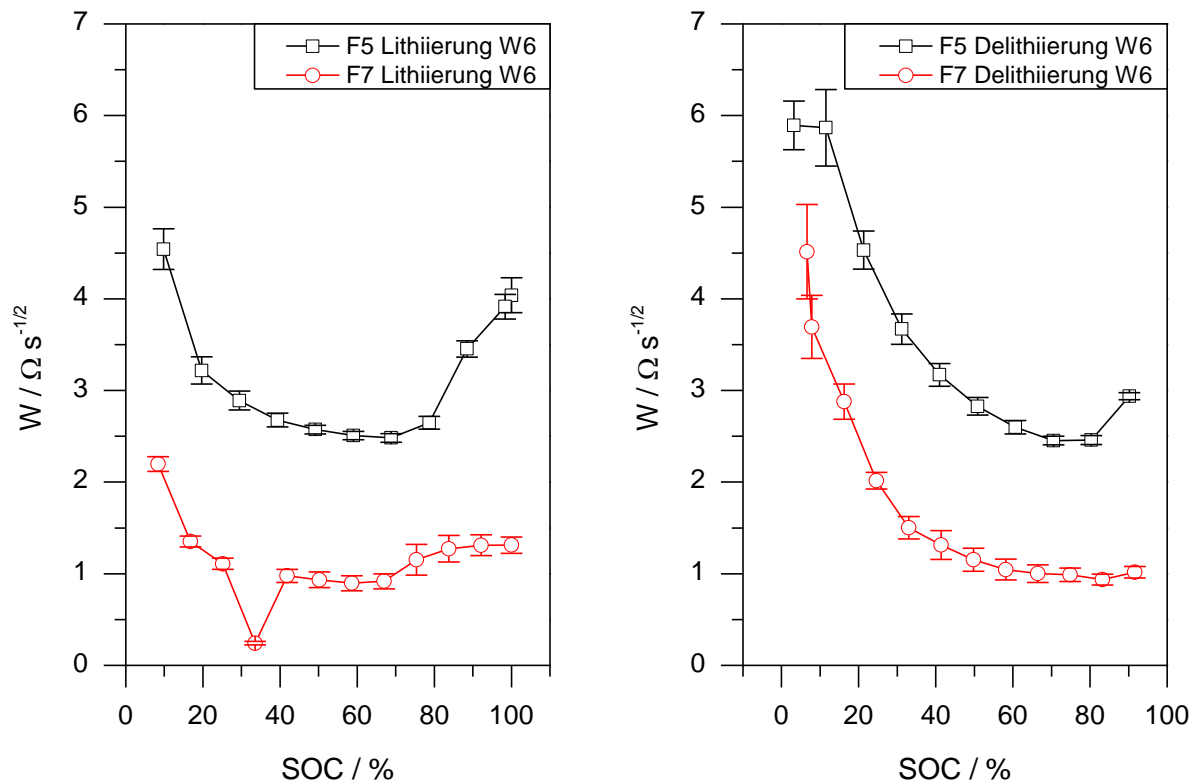


Abbildung 32: Darstellung des Diffusionswiderstandsverlaufes W6 für die Lithiierung (links) und die Delithiierung (rechts) zweier Composite

W6-Verlauf Lithiierung

Der Diffusionswiderstand für Elektrode F5 ist im Vergleich zu Elektrode F7 höher. F5 weist dabei einen flachen u-förmigen Verlauf auf. Dieser kennzeichnet sich durch eine steilere Widerstandsabnahme zu Beginn und eine steilere Widerstandszunahme am Ende der Lithiierung. Die Widerstände halten sich dabei in einem Wertebereich von $4,5 \Omega/s^{1/2}$ und $2,5 \Omega/s^{1/2}$.

Elektrode F7 zeigt ein ähnliches Widerstandsverhalten auf. Jedoch findet eine erneute Widerstandszunahme am Ende nicht bzw. nur in einem kleinen Maße statt. Bei ca. 30 % SOC und 0,28 V lässt sich außerdem ein Widerstandseinbruch auf $0,25 \Omega/s^{1/2}$

erkennen. Ansonsten lassen sich über einen großen Teil der Lithiierung Werte im Bereich von $1,1 \Omega/\text{s}^{1/2}$ und $1,3 \Omega/\text{s}^{1/2}$ beobachten.

Für F5 und F7 lassen sich für die Lithiierung ein qualitativ ähnlicher Diffusionswiderstandsverlauf feststellen. Deutliche Unterschiede lassen sich dabei vor allem gegen Ende der Lithiierung ab ca. 70 % SOC feststellen. Hier lässt sich für F5 im Vergleich zu F7 eine deutliche Widerstandszunahme erkennen. Außerdem lässt sich für F7 bei ca. 30 % SOC ein deutlicher Widerstandseinbruch beobachten. Der Potenzialbereich lässt sich dabei dem ersten Oxidationspeak zuordnen. Auch für den Diffusionswiderstandsverlauf lassen sich für längere Mahlzeiten ca. halb so große Widerstände feststellen. Auch dies kann mit einer besseren Verteilung des Si, FeSi_2 und SiO_2 bzw. Li_4SiO_4 oder auch $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ begründet werden.

W6-Verlauf Delithiierung

Die Verläufe der zwei Elektroden für die gesamte Delithiierung sind annähernd parallel. Dabei treten für F5 teilweise dreimal so große Widerstände wie für F7 auf. Auch hier lassen sich für F7 wieder geringere Widerstände über den gesamten Halbzyklus feststellen. Eine deutliche Zunahme des Diffusionswiderstands mit zunehmender Delithiierung lässt sich für beide Komposite erkennen.

Zusammenfassung

Deutlich erkennbar sind hier die unterschiedlichen Verläufe für Lithiierung und Delithiierung sowie der Wertebereich der Widerstände. Dabei ist die Diffusion der Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterial für die Delithiierung mit teilweise doppelt so großen Widerständen verbunden als für die Diffusion ins Aktivmaterial.

Nochmals zusammengefasst lassen sich für das Komposit mit längerer Mahlzeit (F7) für alle betrachteten Widerstände (R1, R2, R4 und W6) sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung geringere Widerstände feststellen im Vergleich zum Komposit F5 mit geringerer Mahlzeit.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Siliciumkomposite mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (Gruppe A) und unterschiedlicher Mahlzeit während des Herstellungsprozesses (Gruppe B) mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Zyklovoltammetrie in einer Testzelle von EL-Cell mit Referenzelektrode untersucht. Die Siliciumkomposite setzten sich dabei aus den einzelnen Bestandteilen zusammen: Silicium (Si), Siliciumdioxid (SiO_2) und Ferrosilicium (FeSi_2). Die genauen Zusammensetzungen lassen sich Tabelle 4 entnehmen.

Tabelle 4: Darstellung der Materialbezeichnungen sowie die dazugehörigen Zusammensetzungen und Mahlzeiten der untersuchten Siliciumkomposite

| Material-bezeichnung | Volumenanteil an Silizium | Volumenanteil an Siliziumdioxid | Volumenanteil an Ferrosilizium | Mahldauer |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| F5 | 45,8 % | 25,5 % | 28,7 % | 30 h |
| F6 | 40 % | 30 % | 30 % | 40 h |
| F7 | 45,8 % | 25,5 % | 28,7 % | 40 h |
| F9 | 40 % | 10 % | 50 % | 40 h |
| F10 | 40 % | 40 % | 20 % | 40 h |
| F11 | 40 % | 20 % | 40 % | 40 h |

Das Ziel der Arbeit bestand darin, den Einfluss von FeSi_2 auf die Leitfähigkeit sowie den Einfluss von SiO_2 auf den Ladungsübergang an bzw. die Diffusion in den Kompositpartikeln zu untersuchen. Hierfür wurde ein Modell erstellt, welches, in Anlehnung an die Literatur, aus einem Widerstand, zwei RC-Gliedern, einem Warburg-Element und einem Kondensator in Reihe besteht. Diese fünf Glieder stellen dabei den Ohm'schen Widerstand, den Ladungsdurchtritt durch die SEI, den Ladungsübergang in das sowie die Diffusion im Kompositmaterial und die finite Diffusion aufgrund begrenzter Speicherkapazität dar. Für die Analyse wurden dabei nur die gefitteten Werte der Widerstände der einzelnen Glieder berücksichtigt.

Aufgrund der Analyse ist ein positiver Einfluss des FeSi_2 auf die Leitfähigkeit der Komposite zu vermuten. Im Vergleich konnten dabei für das Komposit mit dem größten FeSi_2 -Anteil (F9) sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung die geringsten Widerstände und somit die beste Leitfähigkeit festgestellt werden. Zusätzlich könnte der Ohm'sche Widerstand durch die Zusammensetzung beeinflusst worden sein, da die Widerstände für die Komposite mit höherem SiO_2 -Anteil (F6, F10) in einem Wertebereich zwischen denen von F9 und dem Komposit mit dem zweitgrößten FeSi_2 -Anteil F11 zu erkennen sind.

Auf den Ladungsdurchtritt scheint sowohl ein großer FeSi_2 -Anteil sowie ein großer SiO_2 -Anteil einen positiven Einfluss zu haben. Dabei könnten ein großer FeSi_2 - und SiO_2 -Anteil die Ausbildung und Zusammensetzung der SEI so beeinflussen, dass ein

guter Lithium-Ionen-Durchtritt ermöglicht wird. Die Widerstandsverläufe der Lithiierung und Delithiierung unterscheiden sich dabei teilweise deutlich.

Für den Ladungsübergang scheint der Einfluss des SiO_2 -Anteils deutlicher zu sein. Sowohl für die Lithiierung als auch für die Delithiierung weist das Komposit F10 die geringsten Widerstände auf, wobei sich die Widerstandsverläufe der zwei Halbzyklen unterscheiden. Grund hierfür könnten die während des ersten Zyklus gebildeten Silikate sein. Mit zunehmender Lithiierung steigt der Widerstand deutlich an. Scheinbar macht sich darüber hinaus eine gute Leitfähigkeit während der Lithiierung positiv bemerkbar. Dieser Effekt tritt jedoch während der Delithiierung nicht mehr auf.

Eine gute Diffusion lässt sich offenbar durch eine Zusammensetzung ähnlicher bzw. gleicher Volumenanteile an SiO_2 und FeSi_2 erreichen. Für F10 lassen sich für beide Halbzyklen die geringsten Widerstände beobachten. Die Widerstandsverläufe für beide Halbzyklen unterscheiden sich teilweise sehr deutlich. Die Zusammensetzung scheint dabei mit zunehmender Lithiierung einen deutlichen Einfluss zu haben. Unterschiede zu Beginn der Lithiierung sind sehr gering. Die Unterschiede der Zusammensetzungen lassen sich für die Delithiierung vor allem zu Beginn erkennen. Mit zunehmender Delithiierung nähern sich die Verläufe qualitativ und quantitativ immer deutlicher an, mit Ausnahme von F10.

Die Analyse von Gruppe B hat ergeben, dass mit zunehmender Mahlzeit vermutlich eine homogenere Verteilung der verschiedenen Bestandteile erreicht wird, sodass mit der Probe, welche eine längere Mahlzeit aufweist (F7), für alle Widerstandsverläufe geringere Werte beobachtet werden konnten.

Im Rahmen der Zyklovoltammetrie bei mehreren Vorschubraten lassen sich für alle I-U-Verläufe drei Reduktionspeaks und drei Oxidationspeaks beobachten. Dabei konnten zwei Reduktions- und zwei Oxidationspeaks der schrittweisen Bildung bzw. Zersetzung der Li-Si-Legierungsphase zugeordnet werden. Der Reduktions- sowie der Oxidationspeak bei ca. 0,42 V und 0,7 V ließen sich nicht zuordnen. Auffällig ist jedoch, dass der Reduktionspeak mit zunehmendem SiO_2 -Anteil und zunehmender Mahlzeit größer wird.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass im Rahmen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie versucht wurde Messpunkte in konstanten Ladungsschritten (10 % SOC) anzufahren, um eine bessere Auflösung des Ladungsdurchtritts, des Ladungsübergangs und der Diffusion zu erhalten. Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie mit einer Testzelle von EL-Cell unter Verwendung einer Referenzelektrode ließ sich zu keinem Zeitpunkt ein induktives Verhalten feststellen, was als unüblich bezeichnet werden kann. Für Swagelokzellen ohne Referenzelektrode ließ sich dieses zu erwartende Verhalten jedoch erkennen.

Für anschließende Untersuchungen sind beispielsweise Ratentests zu empfehlen, mit denen die unterschiedlichen Kompositzusammensetzungen weiter hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht und die Kapazitäten dabei untereinander

verglichen werden können. Dabei könnte mit der Kompositzusammensetzung F10 begonnen werden, da diese für fast alle analysierten Widerstände günstige durchschnittliche Ergebnisse erzielt hat. Des Weiteren zeichnet sich F10 durch ein ausgewogenes Volumenverhältnis der variierenden Bestandteile aus. Außerdem könnten weitere Metalloxide, wie beispielsweise Nickeloxid, untersucht und mit Siliciumdioxid verglichen werden. Eine XRD-Analyse könnte dabei Aufschluss über die vorhandenen Verbindungen in dem Kompositmaterial geben und so bei der Ermittlung der nicht zuordenbaren Prozesse hilfreich sein.

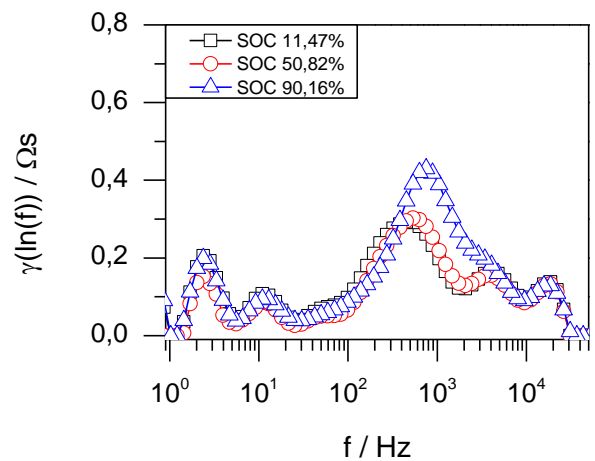
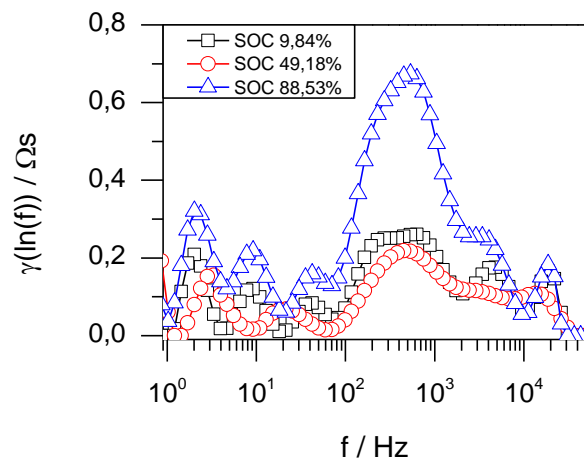
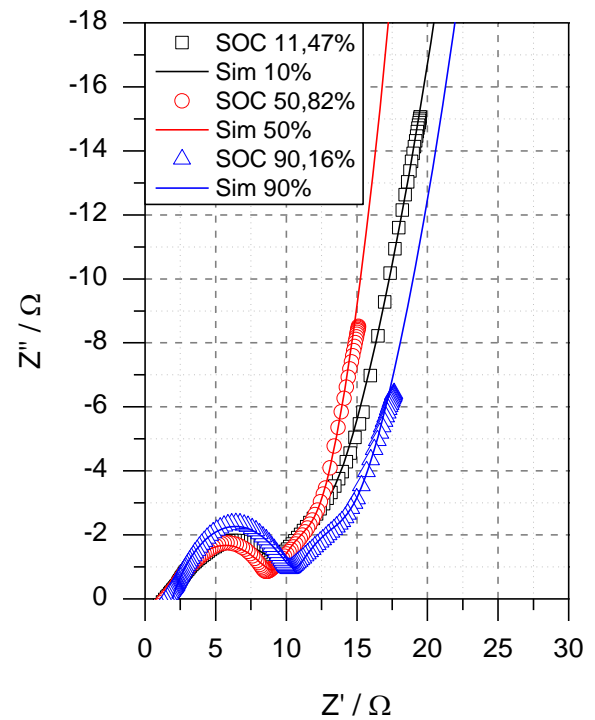
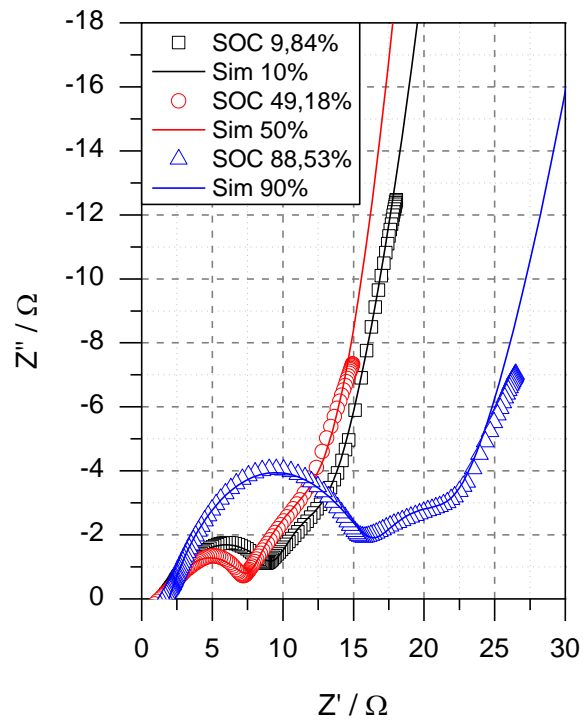
5 Literaturverzeichnis

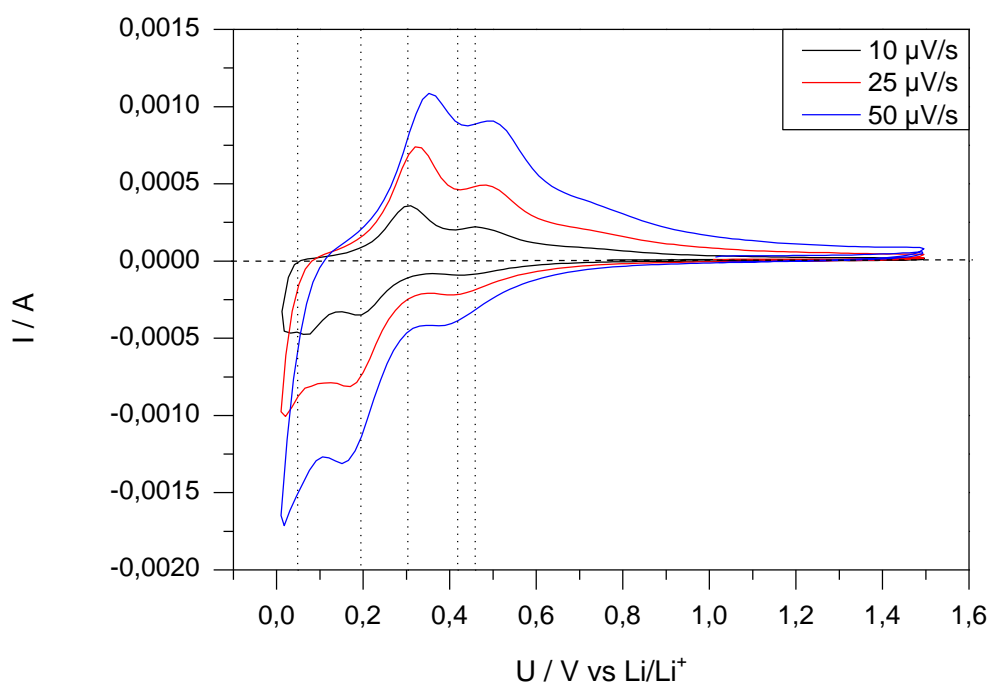
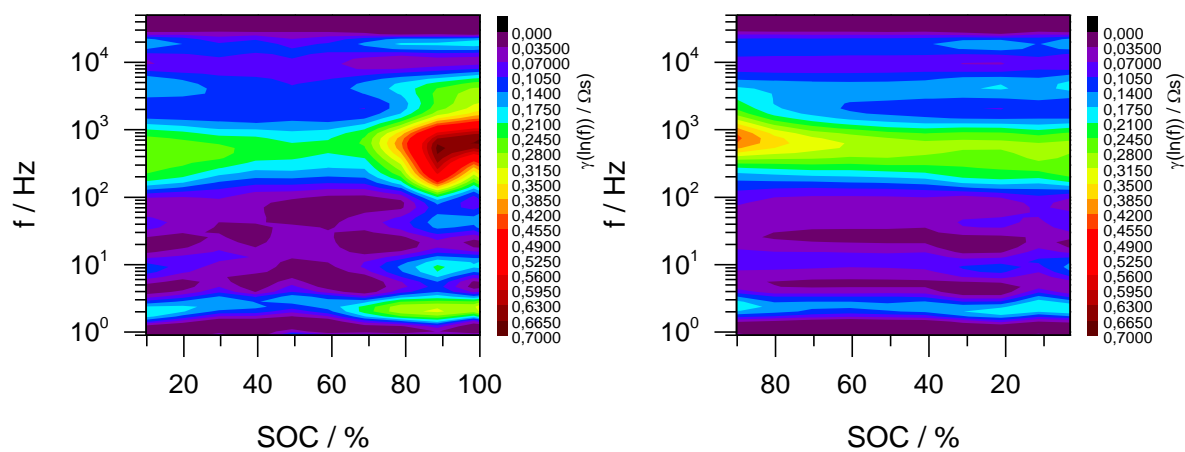
- [1] [Online]. Available: <http://www.blogcdn.com/green.autoblog.com/media/2013/04/edison2i.png>. [Zugriff am 23. Oktober 2016].
- [2] [Online]. Available: <http://litmotors.com/wp-content/uploads/2013/03/new-design-rounded.jpg>. [Zugriff am 23. Oktober 2016].
- [3] [Online]. Available: http://www.kreiselectric.com/wordpress/wp-content/uploads/2015/12/Fluessigkeitsgekuehlte-Flugzeugbatterie-LQ_innen_600.jpg. [Zugriff am 23. Oktober 2016].
- [4] K. Electric, „kreiselectric,“ [Online]. Available: <http://www.kreiselectric.com/>. [Zugriff am 3. Oktober 2016].
- [5] R. Chandrasekaran, A. Magasinski, G. Yushin und T. F. Fuller, „Analysis of Lithium Insertion/Deinsertion in a Silicon Electrode Particle at Room Temperature,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 2010.
- [6] K. A. Friedrich und N. Wagner, Elektrochemische Energiespeicherung in Batterien, Stuttgart: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (Vorlesungsskript), 2015/16.
- [7] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, Elektrochemische Speicher, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [8] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn und K. Zaghib, Lithium Batteries, Schweiz: Springer International Publishing AG , 2016.
- [9] D. Linden und T. B. Reddy, Handbook of Batteries (3rd Edition), Vereinigte Staaten von Amerika: McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [10] J. Heinze, „Cyclovoltammetrie - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers,“ *Angewandte Chemie*, 1984.
- [11] R. Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2013.
- [12] T. Swamy und Y.-M. Chiang, „Electrochemical Charge Transfer Reaction Kinetics at the Silicon-Liquid Electrolyte Interface,“ *Journal of The Electrochemical Society*, p. 6, 2015.

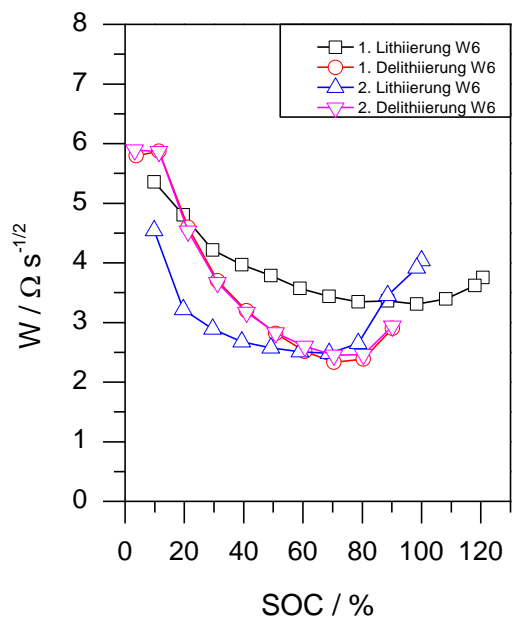
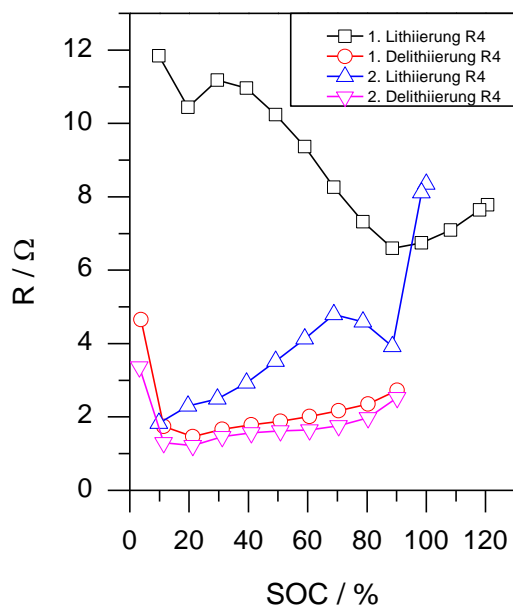
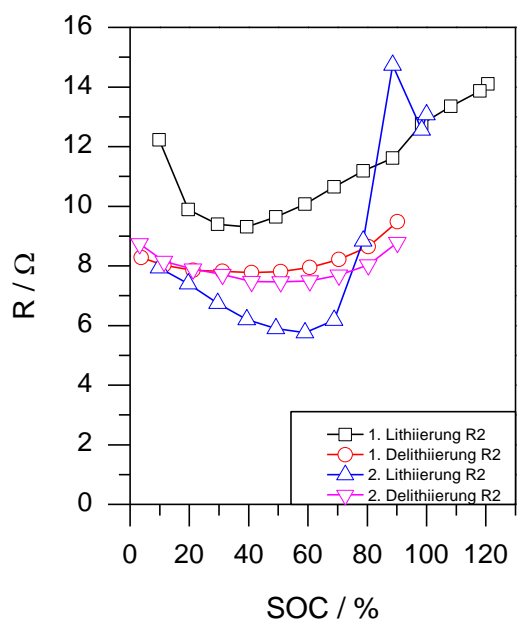
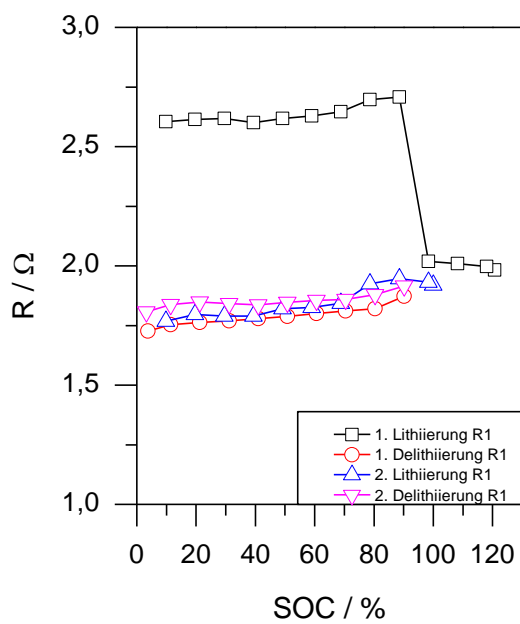
- [13] T. D. Hatchard und J. R. Dahn, „In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon,“ *Journal of Electrochemical Society*, 2004.
- [14] E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov und A. Doron, „In Situ conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium,“ *Journal Physical Chemistry C*, 2007.
- [15] L. Zhong, C. Beaudette, J. Guo, K. Bozhilov und L. Mangolini, „Tin nanoparticles as an effective conductive additive in silicon anodes,“ *Scientific Reports*, p. 8, 3. August 2013.
- [16] W.-J. Zhang, „Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, 2011.
- [17] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. Ba Le und J. R. Dahn, „Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 2007.
- [18] M. N. Obrovac und V. L. Chevrier, „Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries,“ *American Chemical Society*, 2014.
- [19] V. L. Chevrier, L. Liu, D. Ba Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L. J. Krause, L. D. Jensen, E. Figgemeier und K. W. Eberman, „Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion-Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 2014.
- [20] J. Li und J. R. Dahn, „An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 2007.
- [21] „EL-Cell - electrochemical test equipment,“ [Online]. Available: https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Ref_Release_2.42.pdf. [Zugriff am 31. Oktober 2016].
- [22] „BaSyTec,“ [Online]. Available: <http://basytec.de/produkte/testgeraete/cts.html>. [Zugriff am 31. Oktober 2016].
- [23] N. Wagner, „Einsatz der Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung,“ *tm - Technisches Messen*, p. 6, Januar 2011.
- [24] D. U. Sauer, „Impedanzspektroskopie-eine Methode, viele Anwendungen-Definitionen, physikalische Bedeutungen, Darstellungen,“ *Technische Mitteilung* 99, 2006.

- [25] A. Nechache, M. Cassir und A. Ringuedé, „Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review,“ *Journal of Power Sources* 258, 2014.
- [26] M. E. Orazem und B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, New Jersey: ECS - The Electrochemical Society, 2008.
- [27] H. Schichlein, A. Müller, M. Voigts, A. Krügel und E. Ivers-Tiffée, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells,“ *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002.
- [28] S. Risse, N. A. Cañas, N. Wagner, E. Härk, M. Ballauff und K. A. Friedrich, „Correlation of capacity fading processes and electrochemical impedance spectra in lithium/sulfur cells,“ *Journal of Power Sources*, 2016.
- [29] B. A. Boukamp, „Fourier transform distribution function of relaxation times; application and limitations,“ *Electrochimica Acta*, 2015.
- [30] J. Illig, *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2014.
- [31] J. Illig, M. Ender, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Modeling graphite anodes with serial and transmission line models,“ *Journal of Power Sources*, 2015.
- [32] B. Speiser, „Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie,“ *Chemie in unserer Zeit*, 1981.
- [33] W.-S. Chang, C.-M. Park, J.-H. Kim, Y.-U. Kim, G. Jeong und H.-J. Sohn, „Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries,“ *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6895, 2012.
- [34] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe und Z. Ogumi, „Kinetics of Electrochemical Insertion and Extraction of Lithium Ion at SiO,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 2010.
- [35] „ZAHNER Elektrik GmbH,“ [Online]. Available: <http://zahner.de/support/thales-manual.html>. [Zugriff am 2. November 2016].
- [36] H. Küchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2014.

Anhang

Komposit F5





Daten aus der Simulation:

Ohmsch'scher Widerstand R1

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,0844 | 100 | 1,92 | 355,81913 | 0,8 |
| 0,09987 | 98,3637 | 1,931 | 357,85767 | 1,3 |
| 0,1182 | 88,52752 | 1,946 | 360,63751 | 1,5 |
| 0,1371 | 78,69135 | 1,925 | 356,74574 | 1,6 |
| 0,1605 | 68,85614 | 1,843 | 341,5493 | 1,8 |
| 0,1914 | 59,01899 | 1,826 | 338,39881 | 2 |
| 0,2269 | 49,18282 | 1,82 | 337,28688 | 2,3 |
| 0,2624 | 39,34664 | 1,79 | 331,72721 | 3,4 |
| 0,2999 | 29,51047 | 1,79 | 331,72721 | 3,7 |
| 0,3606 | 19,67332 | 1,796 | 332,83914 | 3,3 |
| 0,505 | 9,83714 | 1,768 | 327,65011 | 3,1 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2141 | 90,16382 | 1,915 | 354,89251 | 3,4 |
| 0,2536 | 80,32765 | 1,88 | 348,40623 | 2,8 |
| 0,2884 | 70,49244 | 1,859 | 344,51446 | 2,4 |
| 0,3317 | 60,65529 | 1,855 | 343,77317 | 2,2 |
| 0,3787 | 50,81815 | 1,847 | 342,29059 | 2 |
| 0,4227 | 40,98101 | 1,837 | 340,43736 | 1,8 |
| 0,4776 | 31,14386 | 1,842 | 341,36397 | 1,6 |
| 0,5655 | 21,30672 | 1,849 | 342,66123 | 1,4 |
| 0,6706 | 11,46957 | 1,838 | 340,62268 | 1,1 |
| 0,782 | 3,18938 | 1,807 | 334,87769 | 0,8 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

2. Lithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,0844 | 100 | 13,07 | 2422,16457 | 1,2 |
| 0,09987 | 98,3637 | 12,56 | 2327,65011 | 1,6 |
| 0,1182 | 88,52752 | 14,73 | 2729,79985 | 1,6 |
| 0,1371 | 78,69135 | 8,832 | 1636,76798 | 1,6 |
| 0,1605 | 68,85614 | 6,179 | 1145,10749 | 1,7 |
| 0,1914 | 59,01899 | 5,755 | 1066,53076 | 1,8 |
| 0,2269 | 49,18282 | 5,899 | 1093,2172 | 2,3 |
| 0,2624 | 39,34664 | 6,194 | 1147,88732 | 2 |
| 0,2999 | 29,51047 | 6,747 | 1250,37064 | 1,3 |
| 0,3606 | 19,67332 | 7,395 | 1370,4596 | 1,3 |
| 0,505 | 9,83714 | 7,937 | 1470,90437 | 1,2 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R | R | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2141 | 90,16382 | 8,778 | 1626,76056 | 1,4 |
| 0,2536 | 80,32765 | 8,034 | 1488,88065 | 1,3 |
| 0,2884 | 70,49244 | 7,687 | 1424,57376 | 1,1 |
| 0,3317 | 60,65529 | 7,494 | 1388,80652 | 1,1 |
| 0,3787 | 50,81815 | 7,467 | 1383,80282 | 1,1 |
| 0,4227 | 40,98101 | 7,471 | 1384,54411 | 1,1 |
| 0,4776 | 31,14386 | 7,706 | 1428,09489 | 1 |
| 0,5655 | 21,30672 | 7,893 | 1462,75019 | 0,9 |
| 0,6706 | 11,46957 | 8,148 | 1510,00741 | 1,3 |
| 0,782 | 3,18938 | 8,736 | 1618,97702 | 1,3 |

Ladungsübergangswiderstand R4

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,0844 | 100 | 8,345 | 1546,51594 | 7,8 |
| 0,09987 | 98,3637 | 8,112 | 1503,3358 | 3,5 |
| 0,1182 | 88,52752 | 3,921 | 726,64937 | 3,6 |
| 0,1371 | 78,69135 | 4,595 | 851,55671 | 3,3 |
| 0,1605 | 68,85614 | 4,79 | 887,69459 | 3,3 |
| 0,1914 | 59,01899 | 4,133 | 765,93773 | 3 |
| 0,2269 | 49,18282 | 3,523 | 652,89103 | 2,7 |
| 0,2624 | 39,34664 | 2,929 | 542,80949 | 3,1 |
| 0,2999 | 29,51047 | 2,491 | 461,63825 | 4 |
| 0,3606 | 19,67332 | 2,303 | 426,79763 | 4,8 |
| 0,505 | 9,83714 | 1,829 | 338,95478 | 4,7 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2141 | 90,16382 | 2,531 | 469,05115 | 2,6 |
| 0,2536 | 80,32765 | 1,981 | 367,1238 | 3,6 |
| 0,2884 | 70,49244 | 1,758 | 325,79689 | 4,1 |
| 0,3317 | 60,65529 | 1,649 | 305,59674 | 5,1 |
| 0,3787 | 50,81815 | 1,619 | 300,03706 | 5,4 |
| 0,4227 | 40,98101 | 1,566 | 290,21497 | 6,1 |
| 0,4776 | 31,14386 | 1,467 | 271,86805 | 7,1 |
| 0,5655 | 21,30672 | 1,217 | 225,53744 | 9,3 |
| 0,6706 | 11,46957 | 1,295 | 239,99259 | 13,6 |
| 0,782 | 3,18938 | 3,361 | 622,86879 | 6,2 |

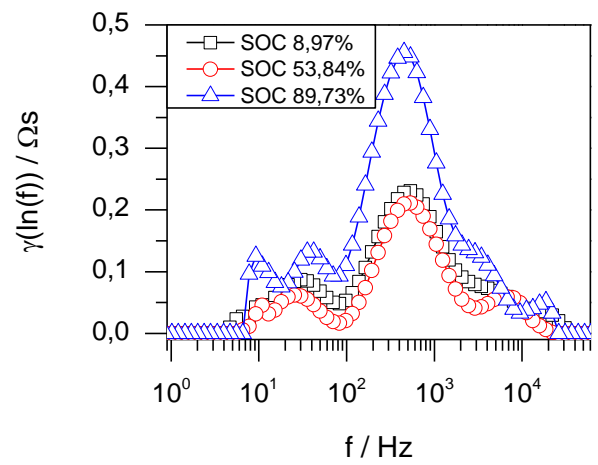
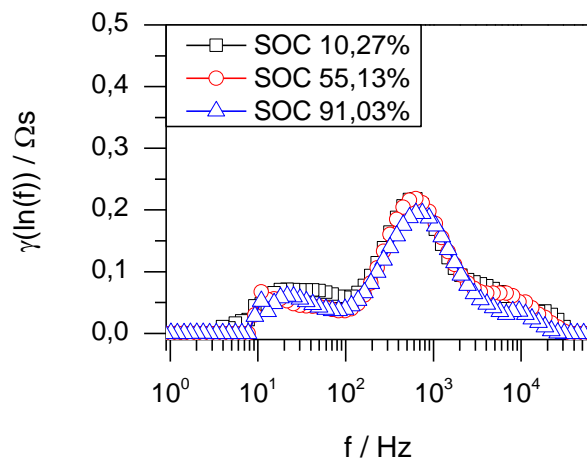
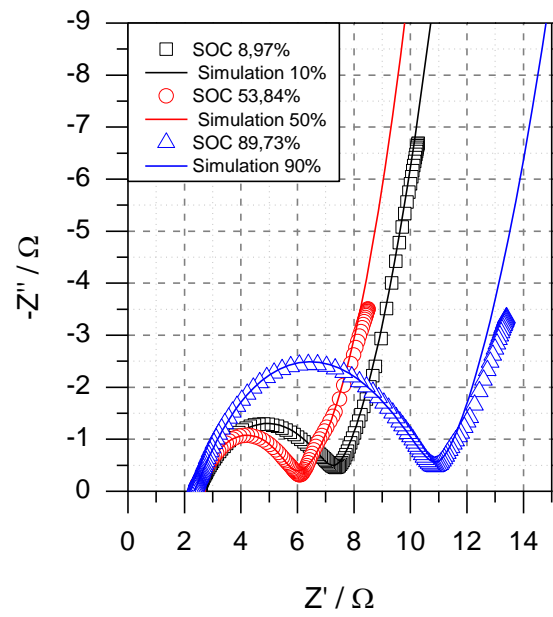
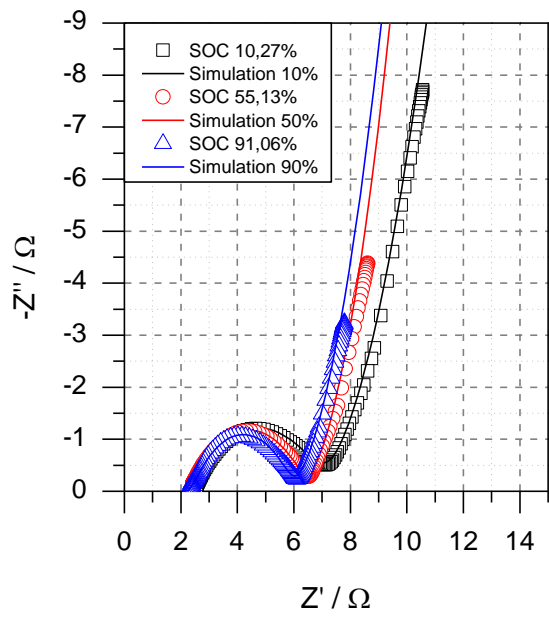
Diffusionswiderstand W6

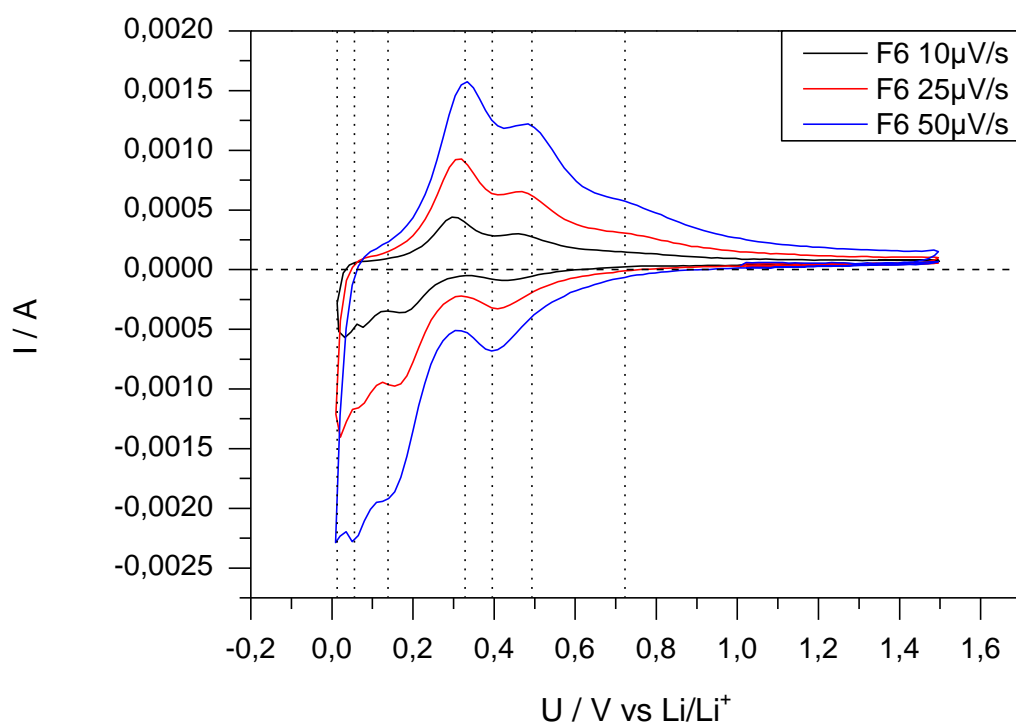
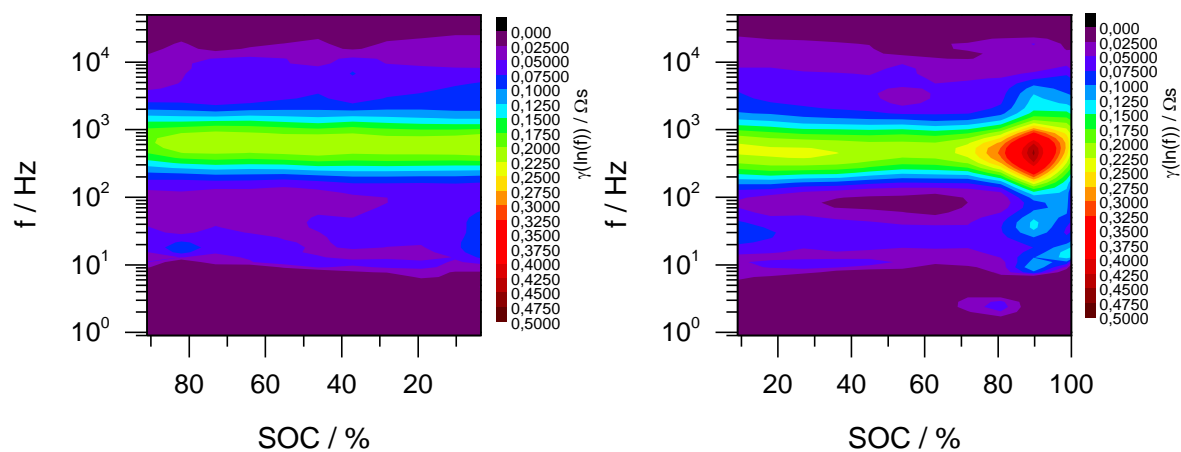
2. Lithiierung

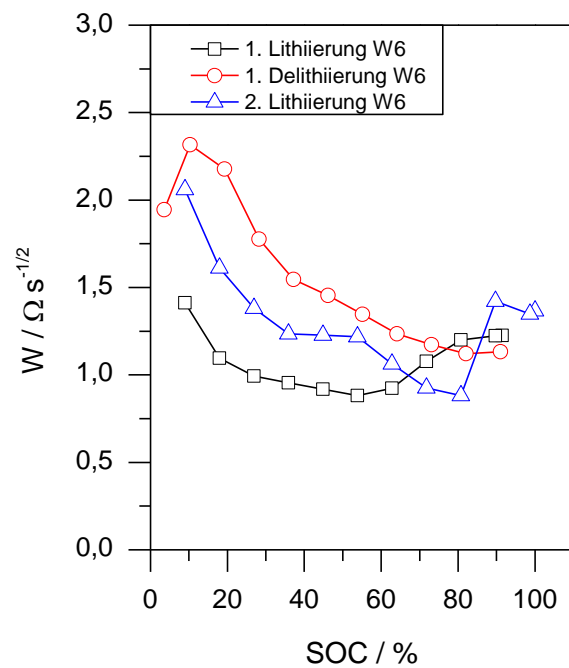
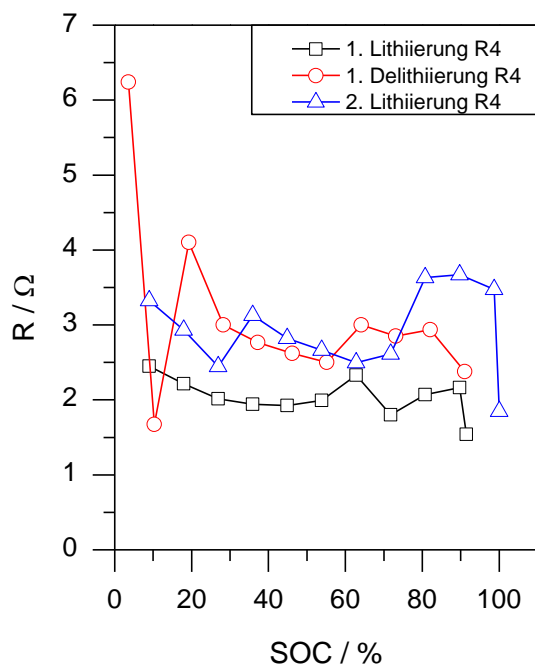
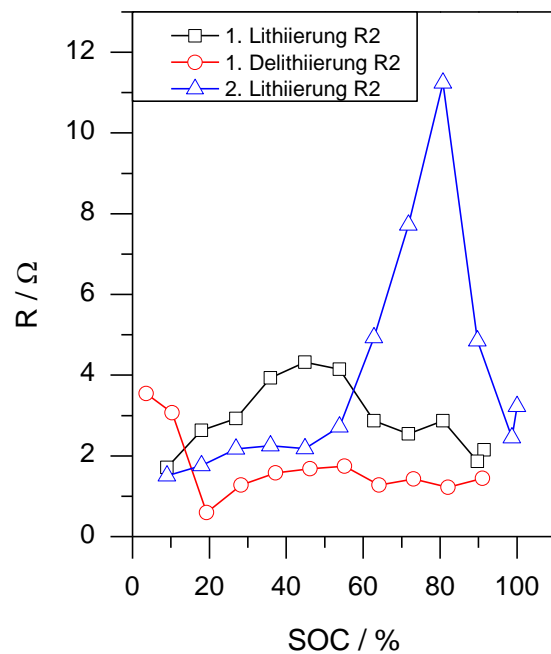
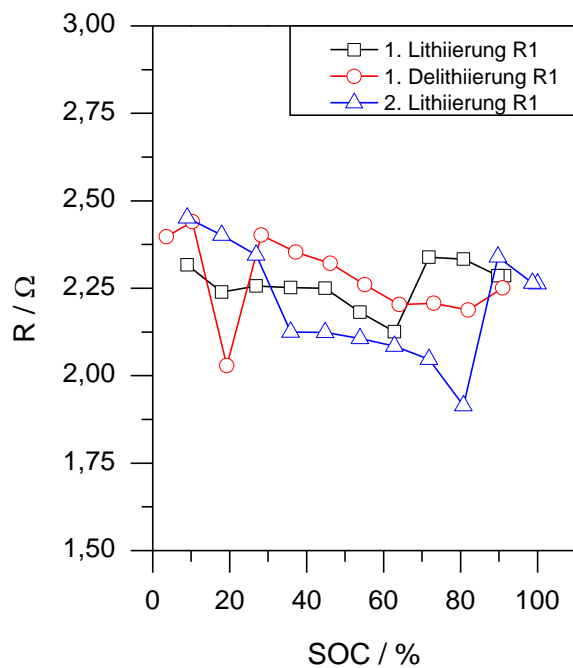
| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,0844 | 100 | 4,039 | 748,51742 | 4,7 |
| 0,09987 | 98,3637 | 3,914 | 725,35211 | 3,4 |
| 0,1182 | 88,52752 | 3,453 | 639,91846 | 2,6 |
| 0,1371 | 78,69135 | 2,647 | 490,54855 | 2,6 |
| 0,1605 | 68,85614 | 2,483 | 460,15567 | 1,9 |
| 0,1914 | 59,01899 | 2,508 | 464,78873 | 1,8 |
| 0,2269 | 49,18282 | 2,573 | 476,83469 | 1,8 |
| 0,2624 | 39,34664 | 2,677 | 496,10823 | 2,8 |
| 0,2999 | 29,51047 | 2,89 | 535,58191 | 3,6 |
| 0,3606 | 19,67332 | 3,218 | 596,36768 | 4,6 |
| 0,505 | 9,83714 | 4,542 | 841,73462 | 4,9 |

2. Delithiierung

| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,2141 | 90,16382 | 2,939 | 544,66271 | 1,3 |
| 0,2536 | 80,32765 | 2,459 | 455,70793 | 2 |
| 0,2884 | 70,49244 | 2,453 | 454,596 | 1,9 |
| 0,3317 | 60,65529 | 2,599 | 481,65308 | 2,8 |
| 0,3787 | 50,81815 | 2,826 | 523,72128 | 3,4 |
| 0,4227 | 40,98101 | 3,171 | 587,65752 | 3,9 |
| 0,4776 | 31,14386 | 3,67 | 680,13343 | 4,5 |
| 0,5655 | 21,30672 | 4,532 | 839,88139 | 4,6 |
| 0,6706 | 11,46957 | 5,867 | 1087,28688 | 7,1 |
| 0,782 | 3,18938 | 5,893 | 1092,10526 | 4,5 |

Komposit F6





Daten aus der Simulation:**Ohm'scher Widerstand R1****1. Delithiierung**

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2026 | 91,02599 | 2,251 | 319,92609 | 1,2 |
| 0,2451 | 82,05347 | 2,188 | 310,97214 | 0,4 |
| 0,2776 | 73,08021 | 2,207 | 313,67254 | 0,3 |
| 0,3167 | 64,10546 | 2,203 | 313,10404 | 0,2 |
| 0,364 | 55,1322 | 2,26 | 321,20523 | 0,3 |
| 0,4097 | 46,15893 | 2,321 | 329,87493 | 0,3 |
| 0,4599 | 37,18715 | 2,353 | 334,42297 | 0,4 |
| 0,534 | 28,21389 | 2,402 | 341,38715 | 0,5 |
| 0,631 | 19,24137 | 2,029 | 288,37408 | 0,3 |
| 0,7343 | 10,26736 | 2,44 | 346,78795 | 0,4 |
| 0,8454 | 3,54354 | 2,397 | 340,67652 | 0,2 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,04968 | 100 | 2,263 | 321,63161 | 0,5 |
| 0,06715 | 98,70516 | 2,265 | 321,91586 | 0,3 |
| 0,09184 | 89,73264 | 2,34 | 332,57533 | 0,3 |
| 0,1119 | 80,76012 | 1,914 | 272,02956 | 0,5 |
| 0,1319 | 71,78611 | 2,047 | 290,93235 | 0,3 |
| 0,1569 | 62,81359 | 2,084 | 296,19102 | 0,5 |
| 0,1897 | 53,84033 | 2,106 | 299,31779 | 0,3 |
| 0,2257 | 44,8678 | 2,124 | 301,87607 | 0,4 |
| 0,2609 | 35,8938 | 2,125 | 302,01819 | 0,3 |
| 0,3057 | 26,92128 | 2,345 | 333,28596 | 1,3 |
| 0,4057 | 17,94727 | 2,402 | 341,38715 | 0,7 |
| 0,5576 | 8,97252 | 2,451 | 348,35134 | 0,6 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

1. Delithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2026 | 91,02599 | 1,442 | 204,94599 | 4,4 |
| 0,2451 | 82,05347 | 1,218 | 173,10972 | 5,8 |
| 0,2776 | 73,08021 | 1,427 | 202,8141 | 6,4 |
| 0,3167 | 64,10546 | 1,273 | 180,92666 | 8,5 |
| 0,364 | 55,1322 | 1,742 | 247,58385 | 6,5 |
| 0,4097 | 46,15893 | 1,684 | 239,34053 | 6,1 |
| 0,4599 | 37,18715 | 1,58 | 224,55941 | 6,1 |
| 0,534 | 28,21389 | 1,276 | 181,35304 | 7,1 |
| 0,631 | 19,24137 | 0,5913 | 84,03923 | 1,7 |
| 0,7343 | 10,26736 | 3,065 | 435,61683 | 1,9 |
| 0,8454 | 3,54354 | 3,547 | 504,12166 | 1,9 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,04968 | 100 | 3,224 | 458,21489 | 5,7 |
| 0,06715 | 98,70516 | 2,446 | 347,6407 | 5,1 |
| 0,09184 | 89,73264 | 4,855 | 690,02274 | 6,5 |
| 0,1119 | 80,76012 | 11,24 | 1597,49858 | 14,7 |
| 0,1319 | 71,78611 | 7,724 | 1097,78283 | 15,1 |
| 0,1569 | 62,81359 | 4,93 | 700,68221 | 15,1 |
| 0,1897 | 53,84033 | 2,72 | 386,58329 | 13,2 |
| 0,2257 | 44,8678 | 2,178 | 309,55088 | 6,2 |
| 0,2609 | 35,8938 | 2,25 | 319,78397 | 4,5 |
| 0,3057 | 26,92128 | 2,172 | 308,69812 | 1,9 |
| 0,4057 | 17,94727 | 1,761 | 250,28425 | 3,3 |
| 0,5576 | 8,97252 | 1,504 | 213,75782 | 4,2 |

Ladungsübergangswiderstand R4

1. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2026 | 91,02599 | 2,378 | 337,97612 | 3 |
| 0,2451 | 82,05347 | 2,938 | 417,5668 | 2,2 |
| 0,2776 | 73,08021 | 2,853 | 405,48607 | 2,1 |
| 0,3167 | 64,10546 | 3,001 | 426,52075 | 1,9 |
| 0,364 | 55,1322 | 2,5 | 355,31552 | 1,2 |
| 0,4097 | 46,15893 | 2,622 | 372,65492 | 2 |
| 0,4599 | 37,18715 | 2,764 | 392,83684 | 2,1 |
| 0,534 | 28,21389 | 3 | 426,37862 | 2,6 |
| 0,631 | 19,24137 | 4,103 | 583,14383 | 2,1 |
| 0,7343 | 10,26736 | 1,672 | 237,63502 | 4,9 |
| 0,8454 | 3,54354 | 6,24 | 886,86754 | 11 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,04968 | 100 | 1,85 | 262,93348 | 1,9 |
| 0,06715 | 98,70516 | 3,475 | 493,88857 | 1,9 |
| 0,09184 | 89,73264 | 3,669 | 521,46106 | 1,4 |
| 0,1119 | 80,76012 | 3,634 | 516,48664 | 2,4 |
| 0,1319 | 71,78611 | 2,613 | 371,37578 | 2,2 |
| 0,1569 | 62,81359 | 2,499 | 355,17339 | 2,1 |
| 0,1897 | 53,84033 | 2,665 | 378,76634 | 2,4 |
| 0,2257 | 44,8678 | 2,823 | 401,22229 | 2 |
| 0,2609 | 35,8938 | 3,128 | 444,57078 | 0,5 |
| 0,3057 | 26,92128 | 2,445 | 347,49858 | 1,3 |
| 0,4057 | 17,94727 | 2,934 | 416,99829 | 4,3 |
| 0,5576 | 8,97252 | 3,327 | 472,85389 | 5 |

Diffusionswiderstand W6

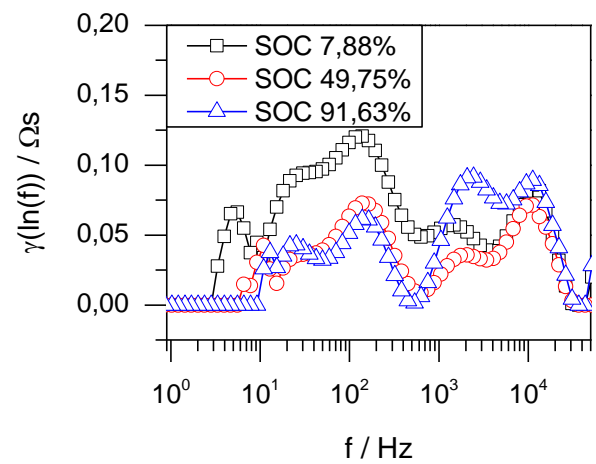
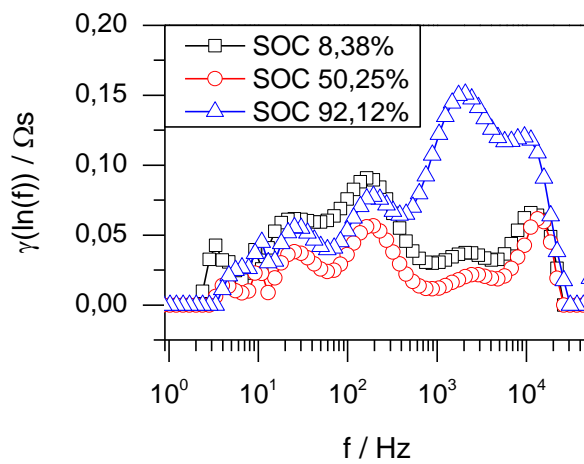
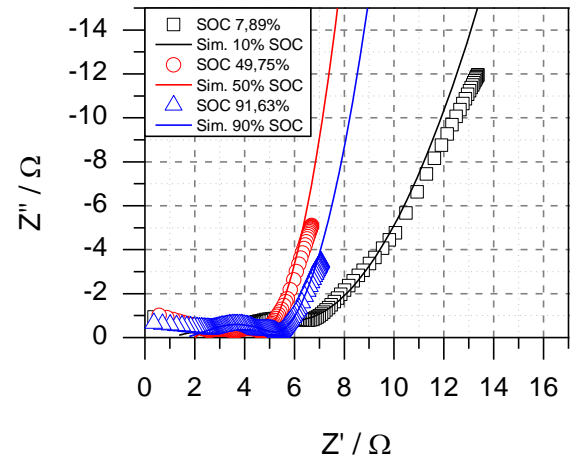
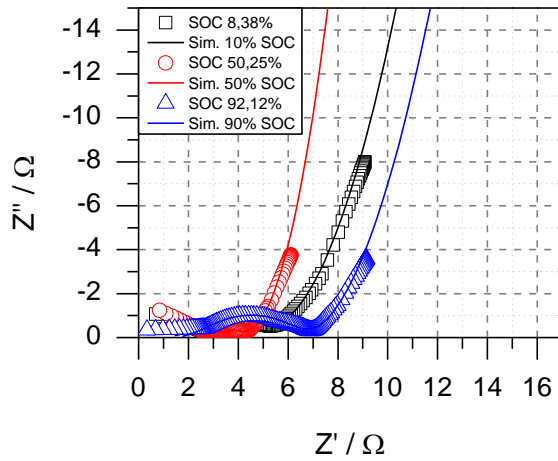
1. Delithiierung

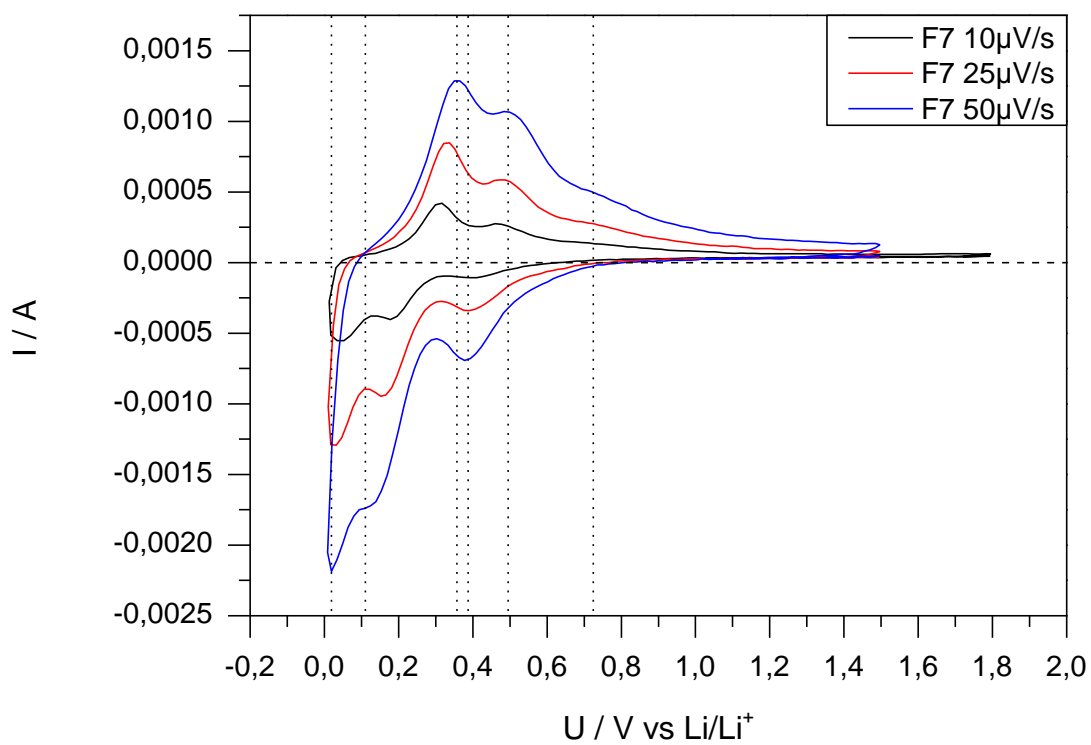
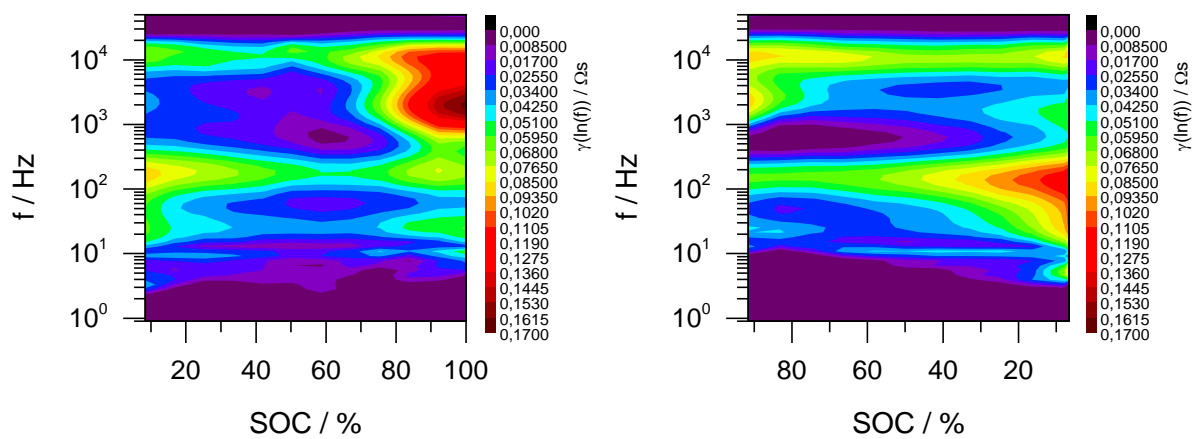
| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------------|---|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}$] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}\text{g}_{\text{AM}}$] | [%] |
| 0,2026 | 91,02599 | 1,133 | 161,02899 | 1,7 |
| 0,2451 | 82,05347 | 1,122 | 159,46561 | 1,9 |
| 0,2776 | 73,08021 | 1,172 | 166,57192 | 2,5 |
| 0,3167 | 64,10546 | 1,234 | 175,38374 | 3,7 |
| 0,364 | 55,1322 | 1,347 | 191,444 | 4,9 |
| 0,4097 | 46,15893 | 1,454 | 206,65151 | 4,8 |
| 0,4599 | 37,18715 | 1,545 | 219,58499 | 4,5 |
| 0,534 | 28,21389 | 1,776 | 252,41615 | 4,1 |
| 0,631 | 19,24137 | 2,177 | 309,40875 | 5,2 |
| 0,7343 | 10,26736 | 2,315 | 329,02217 | 5,2 |
| 0,8454 | 3,54354 | 1,945 | 276,43547 | 5,7 |

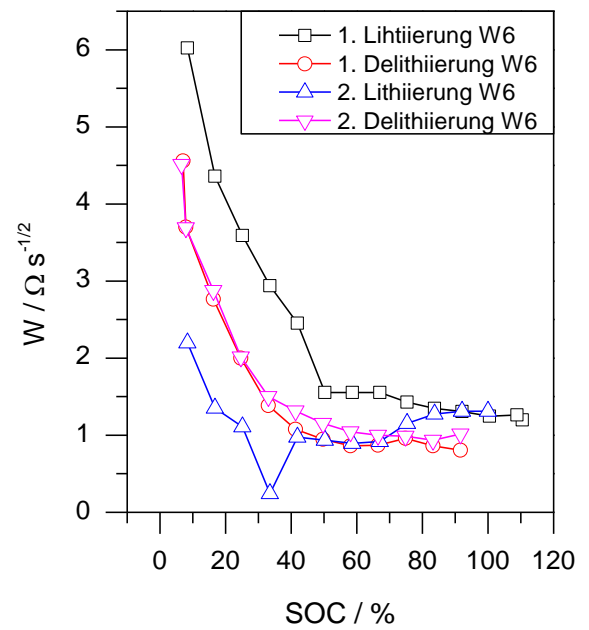
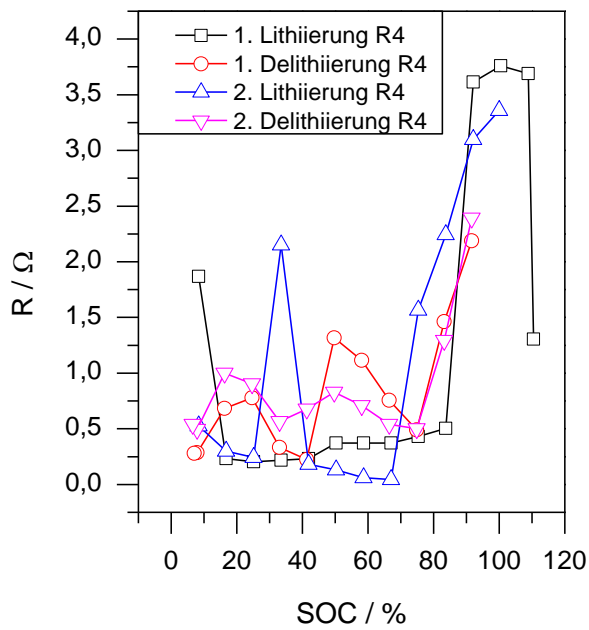
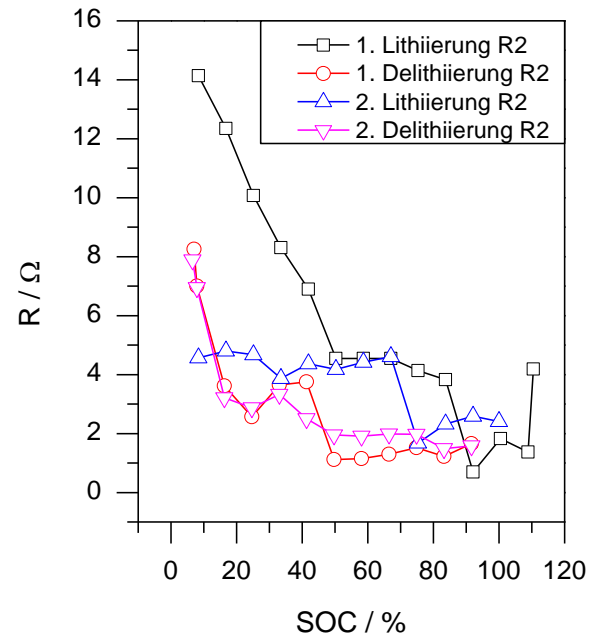
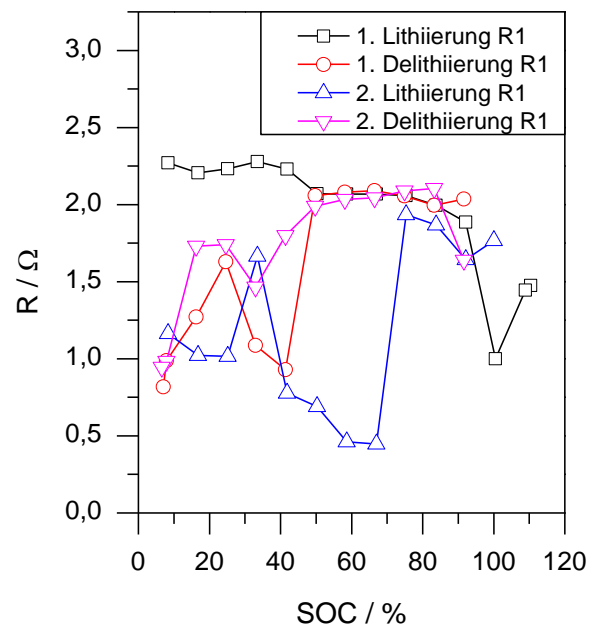
2. Lithiierung

| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------------|---|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}$] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}\text{g}_{\text{AM}}$] | [%] |
| 0,04968 | 100 | 1,366 | 194,1444 | 4 |
| 0,06715 | 98,70516 | 1,348 | 191,58613 | 4 |
| 0,09184 | 89,73264 | 1,421 | 201,96134 | 5,7 |
| 0,1119 | 80,76012 | 0,8816 | 125,29847 | 4,6 |
| 0,1319 | 71,78611 | 0,926 | 131,60887 | 4,8 |
| 0,1569 | 62,81359 | 1,063 | 151,08016 | 5,1 |
| 0,1897 | 53,84033 | 1,219 | 173,25185 | 5,6 |
| 0,2257 | 44,8678 | 1,227 | 174,38886 | 3,8 |
| 0,2609 | 35,8938 | 1,235 | 175,52587 | 4,6 |
| 0,3057 | 26,92128 | 1,382 | 196,41842 | 3,2 |
| 0,4057 | 17,94727 | 1,611 | 228,96532 | 3,4 |
| 0,5576 | 8,97252 | 2,059 | 292,63786 | 4,3 |

Komposit F7







Daten aus der Simulation:**Ohm'scher Widerstand R1****2. Lithiierung**

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,06936 | 100 | 1,766 | 315,58256 | 0,5 |
| 0,09299 | 92,12422 | 1,643 | 293,60257 | 0,8 |
| 0,1117 | 83,7501 | 1,868 | 333,80986 | 1,9 |
| 0,1294 | 75,37524 | 1,934 | 345,604 | 2,6 |
| 0,1497 | 67,00112 | 0,4464 | 79,77127 | 2,9 |
| 0,1759 | 58,62626 | 0,4606 | 82,30879 | 3,7 |
| 0,2089 | 50,25139 | 0,6894 | 123,19514 | 4,7 |
| 0,2434 | 41,87653 | 0,7778 | 138,99214 | 7,7 |
| 0,2767 | 33,50167 | 1,665 | 297,53395 | 1,4 |
| 0,317 | 25,12607 | 1,016 | 181,55826 | 1,6 |
| 0,4004 | 16,75046 | 1,021 | 182,45175 | 1,2 |
| 0,5487 | 8,3756 | 1,164 | 208,00572 | 1,2 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2003 | 91,62588 | 1,64 | 293,06648 | 1,2 |
| 0,2396 | 83,25102 | 2,104 | 375,98284 | 1,5 |
| 0,2696 | 74,87615 | 2,088 | 373,12366 | 1,5 |
| 0,3043 | 66,50055 | 2,043 | 365,0822 | 1,2 |
| 0,3491 | 58,12643 | 2,034 | 363,47391 | 1,1 |
| 0,3946 | 49,75083 | 1,989 | 355,43245 | 0,8 |
| 0,4381 | 41,37597 | 1,799 | 321,47963 | 1,3 |
| 0,4932 | 33,0011 | 1,465 | 261,79414 | 0,4 |
| 0,5777 | 24,62624 | 1,741 | 311,11508 | 0,6 |
| 0,6768 | 16,25138 | 1,731 | 309,32809 | 0,5 |
| 0,8022 | 7,87726 | 0,9832 | 175,69693 | 1,3 |
| 0,8482 | 6,58586 | 0,9449 | 168,85275 | 1,7 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

2. Lithiierung

| U [V vs Li/Li ⁺] | SOC [%] | R2 [Ω] | R2' [Ω/g _{AM}] | Error [%] |
|---------------------------------|------------|-----------|-----------------------------|--------------|
| 0,06936 | 100 | 2,408 | 430,30736 | 2,4 |
| 0,09299 | 92,12422 | 2,586 | 462,1158 | 3 |
| 0,1117 | 83,7501 | 2,326 | 415,65404 | 3,7 |
| 0,1294 | 75,37524 | 1,676 | 299,49964 | 2 |
| 0,1497 | 67,00112 | 4,612 | 824,16011 | 3,1 |
| 0,1759 | 58,62626 | 4,421 | 790,02859 | 2,6 |
| 0,2089 | 50,25139 | 4,176 | 746,24732 | 2,1 |
| 0,2434 | 41,87653 | 4,365 | 780,02144 | 3 |
| 0,2767 | 33,50167 | 3,864 | 690,49321 | 3,2 |
| 0,317 | 25,12607 | 4,677 | 835,77555 | 2,3 |
| 0,4004 | 16,75046 | 4,796 | 857,04074 | 2,2 |
| 0,5487 | 8,3756 | 4,564 | 815,58256 | 1,9 |

2. Delithiierung

| U [V vs Li/Li ⁺] | SOC [%] | R2 [Ω] | R2' [Ω/g _{AM}] | Error [%] |
|---------------------------------|------------|-----------|-----------------------------|--------------|
| 0,2003 | 91,62588 | 1,584 | 283,05933 | 5,1 |
| 0,2396 | 83,25102 | 1,491 | 266,44031 | 4 |
| 0,2696 | 74,87615 | 1,975 | 352,93066 | 0,1 |
| 0,3043 | 66,50055 | 1,981 | 354,00286 | 0,2 |
| 0,3491 | 58,12643 | 1,907 | 340,77913 | 0,6 |
| 0,3946 | 49,75083 | 1,953 | 348,99929 | 0,9 |
| 0,4381 | 41,37597 | 2,508 | 448,17727 | 1,8 |
| 0,4932 | 33,0011 | 3,326 | 594,35311 | 2,3 |
| 0,5777 | 24,62624 | 2,878 | 514,29593 | 1,8 |
| 0,6768 | 16,25138 | 3,215 | 574,51751 | 1,8 |
| 0,8022 | 7,87726 | 6,954 | 1242,67334 | 5,5 |
| 0,8482 | 6,58586 | 7,891 | 1410,11437 | 6,4 |

Ladungsübergangswiderstand R4

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|---------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,06936 | 100 | 3,36 | 600,42888 | 7,4 |
| 0,09299 | 92,12422 | 3,099 | 553,78842 | 9,9 |
| 0,1117 | 83,7501 | 2,243 | 400,82202 | 9 |
| 0,1294 | 75,37524 | 1,567 | 280,02144 | 8,3 |
| 0,1497 | 67,00112 | 0,04478 | 8,00214 | 9,2 |
| 0,1759 | 58,62626 | 0,0612 | 10,93638 | 6,2 |
| 0,2089 | 50,25139 | 0,1315 | 23,49893 | 21,3 |
| 0,2434 | 41,87653 | 0,1822 | 32,55897 | 16,6 |
| 0,2767 | 33,50167 | 2,15 | 384,203 | 4,2 |
| 0,317 | 25,12607 | 0,2441 | 43,62044 | 6,1 |
| 0,4004 | 16,75046 | 0,3005 | 53,69907 | 3,3 |
| 0,5487 | 8,3756 | 0,5262 | 94,03145 | 3,3 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2003 | 91,62588 | 2,392 | 427,44818 | 4,6 |
| 0,2396 | 83,25102 | 1,293 | 231,0579 | 6,4 |
| 0,2696 | 74,87615 | 0,5 | 89,34954 | 11,8 |
| 0,3043 | 66,50055 | 0,5411 | 96,69407 | 11,5 |
| 0,3491 | 58,12643 | 0,7073 | 126,39385 | 10,6 |
| 0,3946 | 49,75083 | 0,8297 | 148,26662 | 10,3 |
| 0,4381 | 41,37597 | 0,6767 | 120,92566 | 7,4 |
| 0,4932 | 33,0011 | 0,564 | 100,78628 | 8,5 |
| 0,5777 | 24,62624 | 0,9044 | 161,61544 | 6,3 |
| 0,6768 | 16,25138 | 0,9989 | 178,5025 | 5,3 |
| 0,8022 | 7,87726 | 0,4941 | 88,29521 | 15,7 |
| 0,8482 | 6,58586 | 0,5388 | 96,28306 | 15,4 |

Diffusionswiderstand W6

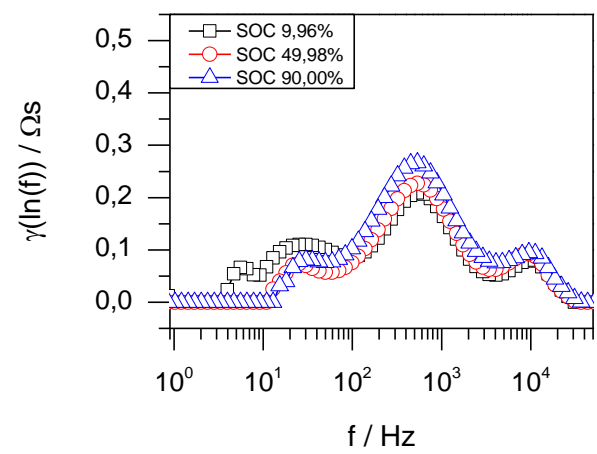
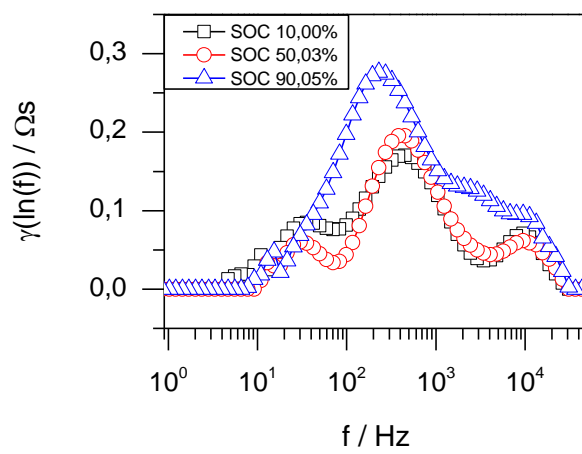
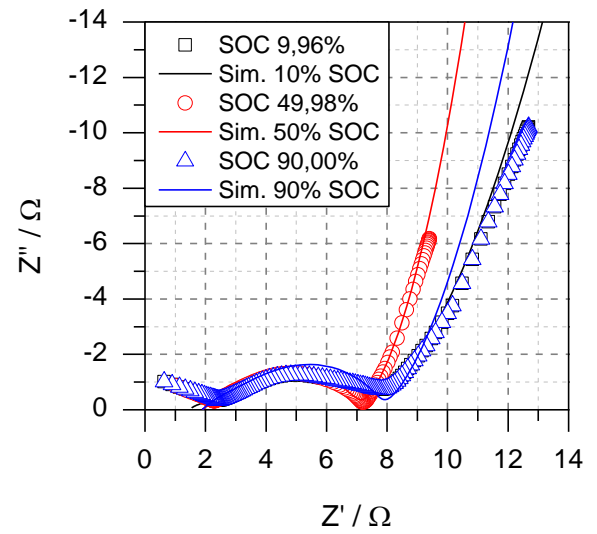
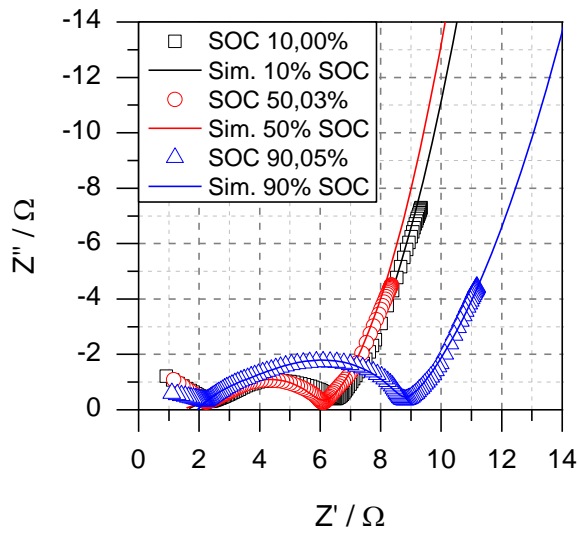
2. Lithiierung

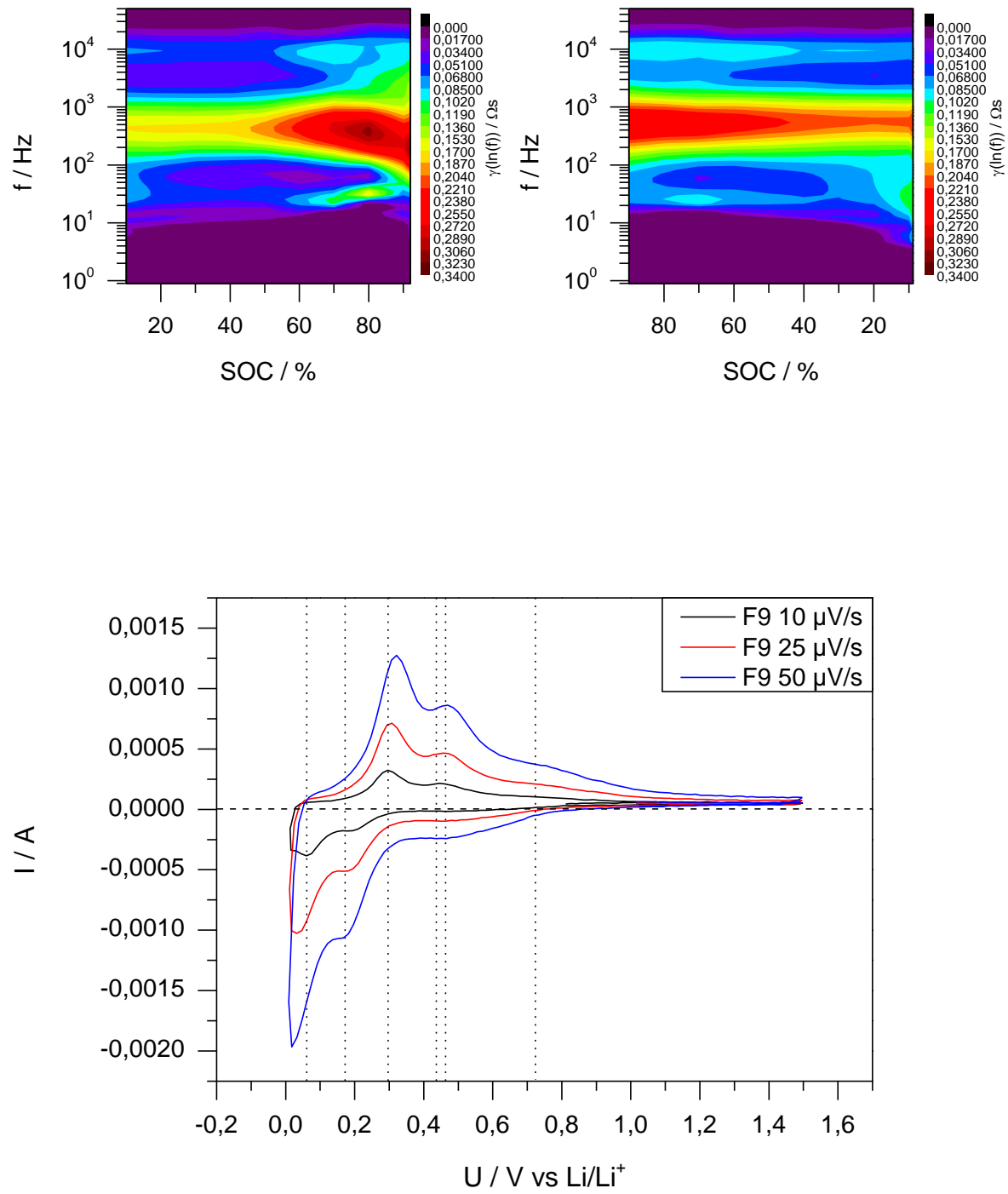
| U | SOC | W6 | W6 ⁱ | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,06936 | 100 | 1,312 | 234,45318 | 6,8 |
| 0,09299 | 92,12422 | 1,311 | 234,27448 | 8,6 |
| 0,1117 | 83,7501 | 1,273 | 227,48392 | 11,3 |
| 0,1294 | 75,37524 | 1,152 | 205,86133 | 14,5 |
| 0,1497 | 67,00112 | 0,9171 | 163,88492 | 9,1 |
| 0,1759 | 58,62626 | 0,8963 | 160,16798 | 9,3 |
| 0,2089 | 50,25139 | 0,9335 | 166,81558 | 9,1 |
| 0,2434 | 41,87653 | 0,9767 | 174,53538 | 7,2 |
| 0,2767 | 33,50167 | 0,2422 | 43,28091 | 7,5 |
| 0,317 | 25,12607 | 1,109 | 198,17727 | 5,6 |
| 0,4004 | 16,75046 | 1,353 | 241,77984 | 4,4 |
| 0,5487 | 8,3756 | 2,197 | 392,60186 | 3,6 |

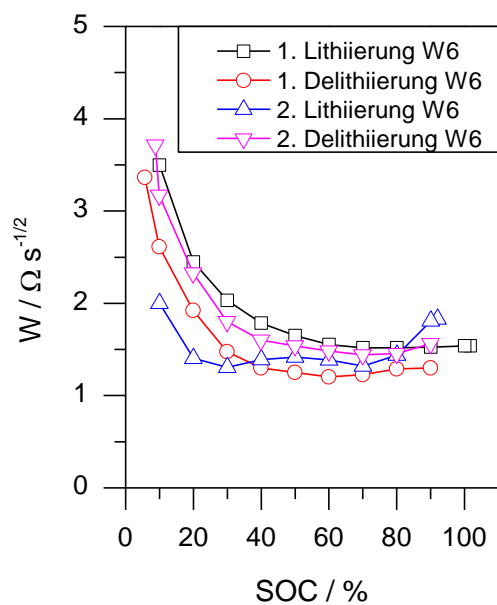
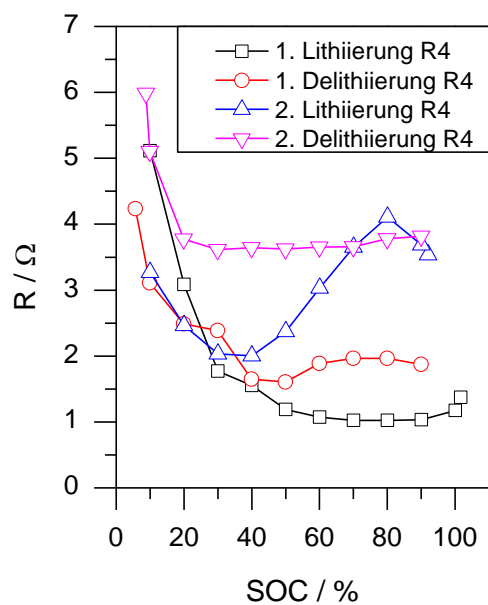
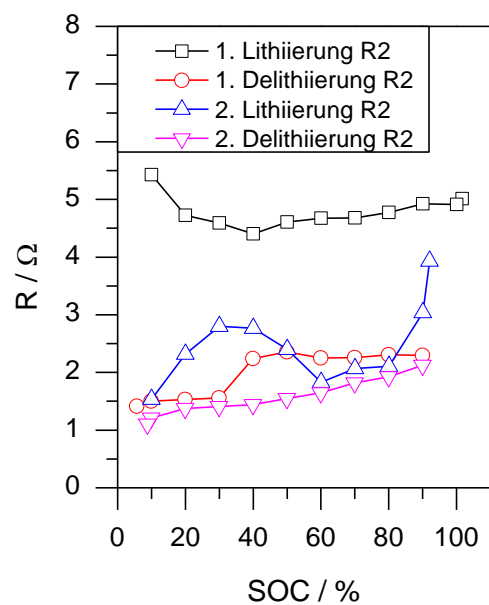
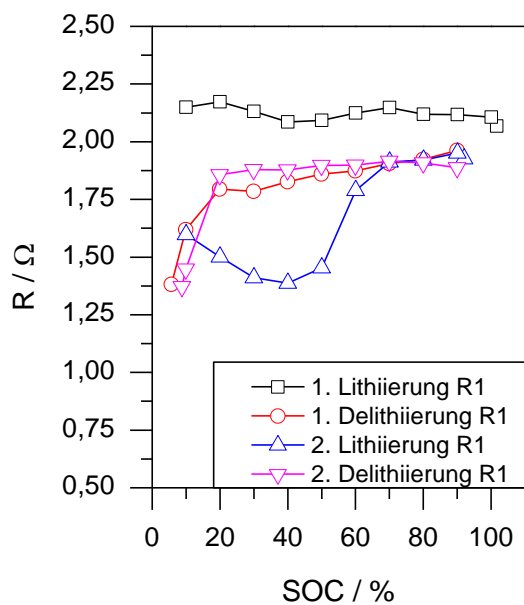
2. Delithiierung

| U | SOC | W6 | W6 ⁱ | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,2003 | 91,62588 | 1,017 | 181,73695 | 6,3 |
| 0,2396 | 83,25102 | 0,9365 | 167,35168 | 6,4 |
| 0,2696 | 74,87615 | 0,9892 | 176,76912 | 7,5 |
| 0,3043 | 66,50055 | 1,001 | 178,87777 | 9,7 |
| 0,3491 | 58,12643 | 1,046 | 186,91923 | 10,8 |
| 0,3946 | 49,75083 | 1,153 | 206,04003 | 10,8 |
| 0,4381 | 41,37597 | 1,314 | 234,81058 | 11,9 |
| 0,4932 | 33,0011 | 1,502 | 268,406 | 8,2 |
| 0,5777 | 24,62624 | 2,015 | 360,07863 | 4,5 |
| 0,6768 | 16,25138 | 2,878 | 514,29593 | 6,7 |
| 0,8022 | 7,87726 | 3,693 | 659,93567 | 9,3 |
| 0,8482 | 6,58586 | 4,514 | 806,64761 | 11,4 |

Komposit F9







Daten aus der Simulation:**Ohm'scher Widerstand R1**

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,06133 | 92,05578 | 1,926 | 368,96552 | 0,8 |
| 0,08114 | 90,04619 | 1,951 | 373,75479 | 1 |
| 0,1047 | 80,03984 | 1,921 | 368,00766 | 0,7 |
| 0,1265 | 70,03459 | 1,913 | 366,4751 | 0,7 |
| 0,1518 | 60,03043 | 1,789 | 342,72031 | 0,7 |
| 0,1872 | 50,02517 | 1,453 | 278,35249 | 1,4 |
| 0,2331 | 40,02102 | 1,387 | 265,70881 | 1,9 |
| 0,2831 | 30,01576 | 1,411 | 270,30651 | 2,3 |
| 0,3638 | 20,01051 | 1,501 | 287,54789 | 2,3 |
| 0,5542 | 10,00525 | 1,598 | 306,13027 | 2,4 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2147 | 89,99584 | 1,888 | 361,68582 | 1,9 |
| 0,2572 | 79,99059 | 1,908 | 365,51724 | 1,7 |
| 0,2993 | 69,98643 | 1,915 | 366,85824 | 1,7 |
| 0,3537 | 59,98008 | 1,899 | 363,7931 | 1,6 |
| 0,4074 | 49,97592 | 1,897 | 363,40996 | 1,5 |
| 0,4663 | 39,97067 | 1,878 | 359,77011 | 1,4 |
| 0,5586 | 29,96651 | 1,879 | 359,96169 | 1,4 |
| 0,6863 | 19,96235 | 1,857 | 355,74713 | 1,3 |
| 0,8452 | 9,95709 | 1,448 | 277,39464 | 0,6 |
| 0,8893 | 8,80891 | 1,372 | 262,83525 | 0,6 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

2. Lithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,06133 | 92,05578 | 3,932 | 753,2567 | 1,1 |
| 0,08114 | 90,04619 | 3,04 | 582,37548 | 4,6 |
| 0,1047 | 80,03984 | 2,105 | 403,2567 | 4,6 |
| 0,1265 | 70,03459 | 2,067 | 395,97701 | 4,9 |
| 0,1518 | 60,03043 | 1,832 | 350,95785 | 6,2 |
| 0,1872 | 50,02517 | 2,403 | 460,34483 | 5,6 |
| 0,2331 | 40,02102 | 2,765 | 529,69349 | 8,6 |
| 0,2831 | 30,01576 | 2,797 | 535,82375 | 2,4 |
| 0,3638 | 20,01051 | 2,317 | 443,86973 | 3,7 |
| 0,5542 | 10,00525 | 1,534 | 293,86973 | 2,6 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2147 | 89,99584 | 2,124 | 406,89655 | 7,6 |
| 0,2572 | 79,99059 | 1,921 | 368,00766 | 1,1 |
| 0,2993 | 69,98643 | 1,818 | 348,27586 | 0,8 |
| 0,3537 | 59,98008 | 1,648 | 315,70881 | 0,5 |
| 0,4074 | 49,97592 | 1,548 | 296,55172 | 0,5 |
| 0,4663 | 39,97067 | 1,442 | 276,24521 | 0,6 |
| 0,5586 | 29,96651 | 1,409 | 269,92337 | 0,8 |
| 0,6863 | 19,96235 | 1,374 | 263,21839 | 0,7 |
| 0,8452 | 9,95709 | 1,209 | 231,6092 | 1,6 |
| 0,8893 | 8,80891 | 1,104 | 211,49425 | 1,8 |

Ladungsübergangswiderstand R4

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,06133 | 92,05578 | 3,538 | 677,77778 | 2,7 |
| 0,08114 | 90,04619 | 3,688 | 706,51341 | 3,1 |
| 0,1047 | 80,03984 | 4,107 | 786,78161 | 2,8 |
| 0,1265 | 70,03459 | 3,654 | 700 | 3,2 |
| 0,1518 | 60,03043 | 3,032 | 580,84291 | 3,7 |
| 0,1872 | 50,02517 | 2,373 | 454,5977 | 3 |
| 0,2331 | 40,02102 | 2,003 | 383,71648 | 4,8 |
| 0,2831 | 30,01576 | 2,033 | 389,4636 | 6,7 |
| 0,3638 | 20,01051 | 2,466 | 472,41379 | 3,2 |
| 0,5542 | 10,00525 | 3,268 | 626,05364 | 2,8 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2147 | 89,99584 | 3,82 | 731,80077 | 4,2 |
| 0,2572 | 79,99059 | 3,78 | 724,13793 | 3,4 |
| 0,2993 | 69,98643 | 3,658 | 700,76628 | 3,2 |
| 0,3537 | 59,98008 | 3,655 | 700,19157 | 3,3 |
| 0,4074 | 49,97592 | 3,625 | 694,44444 | 3,2 |
| 0,4663 | 39,97067 | 3,641 | 697,50958 | 3,1 |
| 0,5586 | 29,96651 | 3,614 | 692,33716 | 3,4 |
| 0,6863 | 19,96235 | 3,772 | 722,60536 | 3,5 |
| 0,8452 | 9,95709 | 5,104 | 977,77778 | 1,6 |
| 0,8893 | 8,80891 | 5,984 | 1146,36015 | 1,4 |

Diffusionswiderstand W6

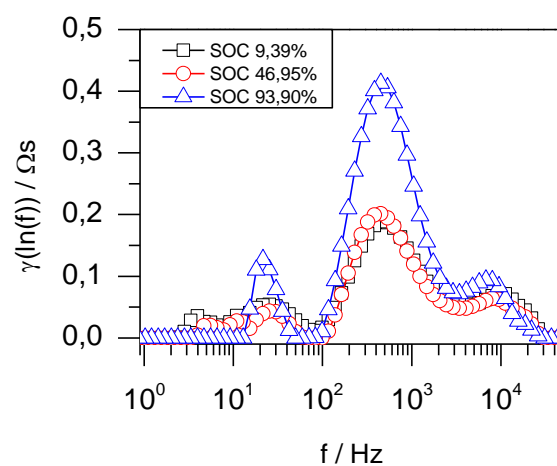
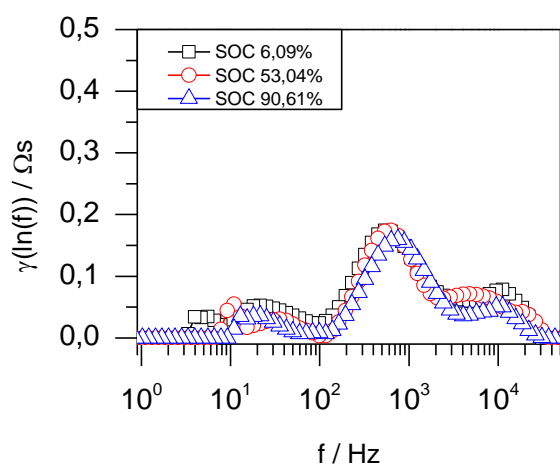
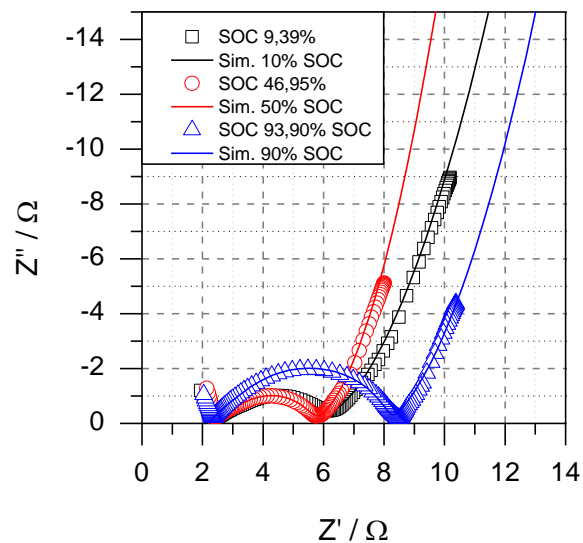
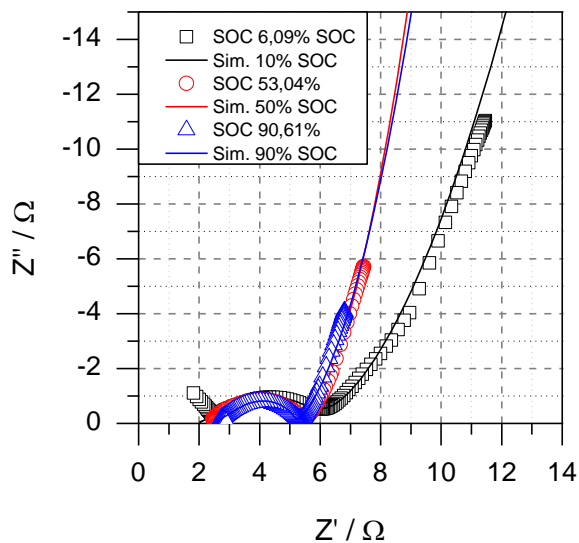
2. Lithiierung

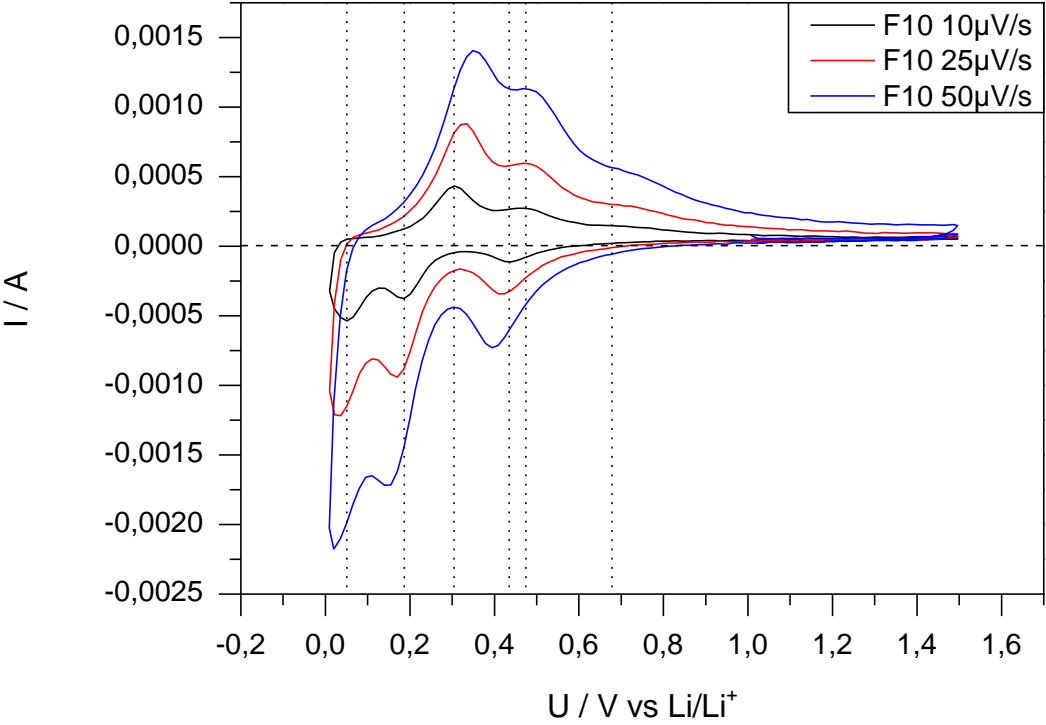
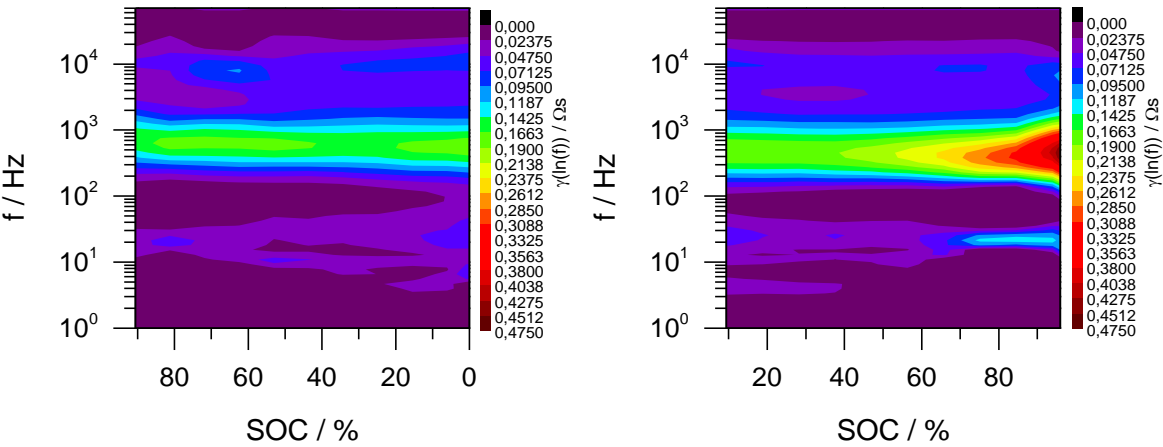
| U | SOC | W6 | W6 ⁱ | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,06133 | 92,05578 | 1,831 | 350,76628 | 2,9 |
| 0,08114 | 90,04619 | 1,809 | 346,55172 | 6,7 |
| 0,1047 | 80,03984 | 1,439 | 275,6705 | 6,9 |
| 0,1265 | 70,03459 | 1,321 | 253,06513 | 3,4 |
| 0,1518 | 60,03043 | 1,386 | 265,51724 | 4 |
| 0,1872 | 50,02517 | 1,416 | 271,26437 | 3,7 |
| 0,2331 | 40,02102 | 1,391 | 266,4751 | 5,4 |
| 0,2831 | 30,01576 | 1,306 | 250,19157 | 7,1 |
| 0,3638 | 20,01051 | 1,405 | 269,15709 | 6,6 |
| 0,5542 | 10,00525 | 1,999 | 382,95019 | 8,2 |

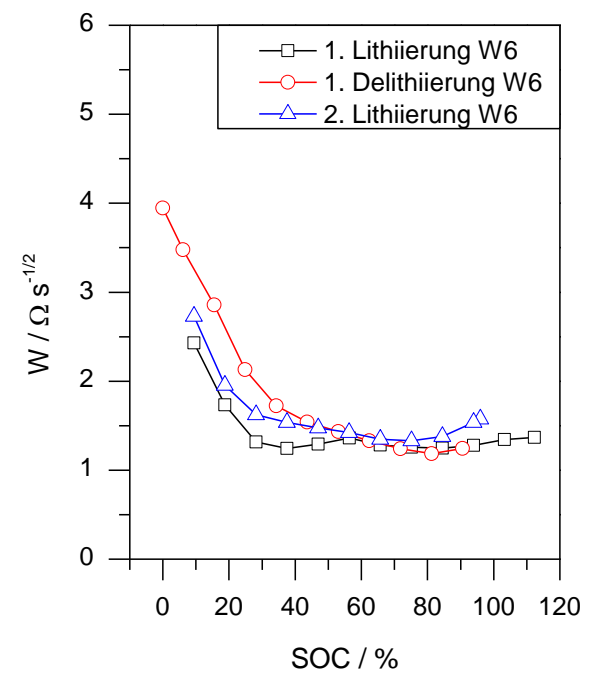
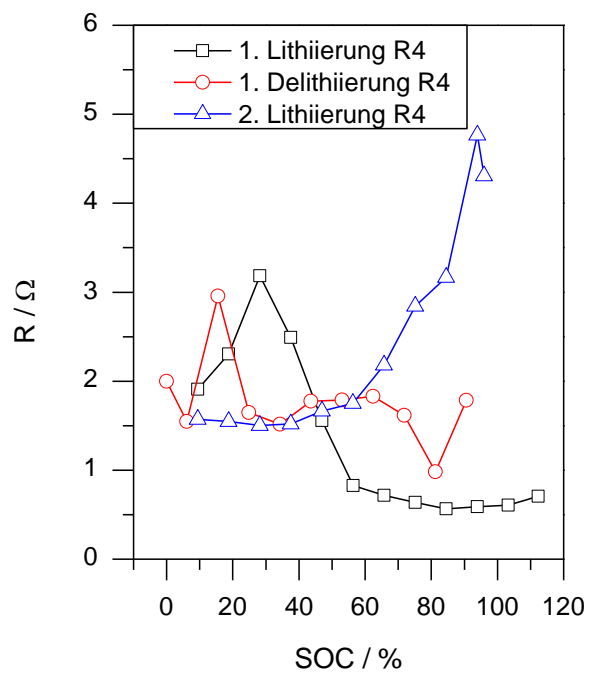
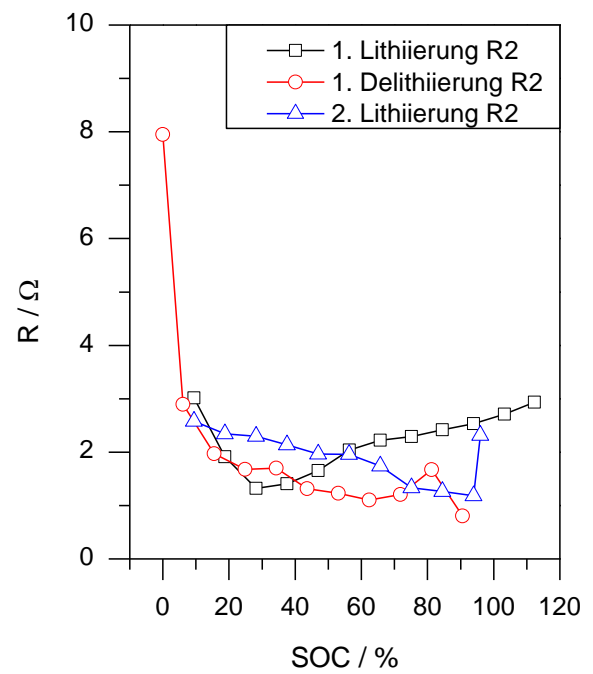
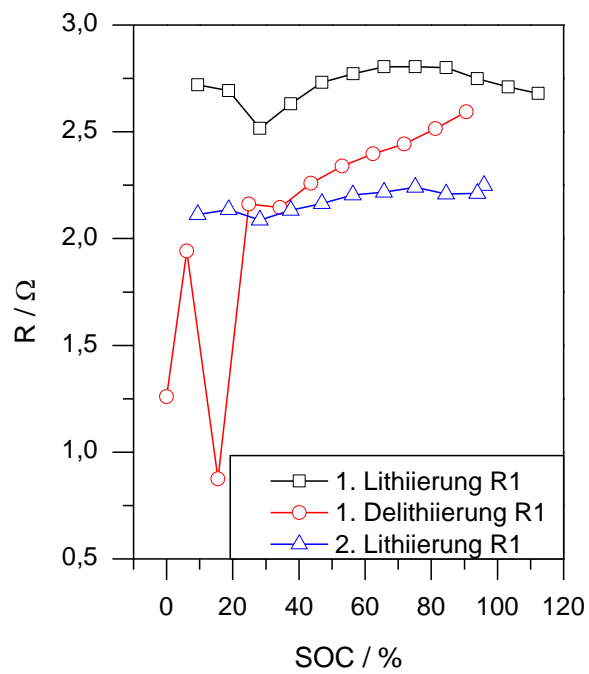
2. Delithiierung

| U | SOC | W6 | W6 ⁱ | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,2147 | 89,99584 | 1,562 | 299,23372 | 8,9 |
| 0,2572 | 79,99059 | 1,455 | 278,73563 | 4,9 |
| 0,2993 | 69,98643 | 1,443 | 276,43678 | 2,6 |
| 0,3537 | 59,98008 | 1,483 | 284,09962 | 1,2 |
| 0,4074 | 49,97592 | 1,538 | 294,63602 | 1,3 |
| 0,4663 | 39,97067 | 1,6 | 306,51341 | 1,7 |
| 0,5586 | 29,96651 | 1,802 | 345,21073 | 0,5 |
| 0,6863 | 19,96235 | 2,329 | 446,16858 | 2,3 |
| 0,8452 | 9,95709 | 3,171 | 607,47126 | 4,9 |
| 0,8893 | 8,80891 | 3,713 | 711,30268 | 7,1 |

Komposit F10







Daten aus der Simulation:**Ohm'scher Widerstand R1**

1. Delithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2097 | 90,60692 | 2,593 | 481,97026 | 0,8 |
| 0,2505 | 81,21475 | 2,515 | 467,47212 | 0,6 |
| 0,2846 | 71,82621 | 2,443 | 454,08922 | 0,5 |
| 0,3265 | 62,43403 | 2,397 | 445,53903 | 0,6 |
| 0,3725 | 53,04096 | 2,34 | 434,94424 | 0,5 |
| 0,4163 | 43,6515 | 2,259 | 419,88848 | 0,5 |
| 0,4679 | 34,26024 | 2,146 | 398,88476 | 1,3 |
| 0,5427 | 24,8735 | 2,162 | 401,85874 | 1,3 |
| 0,6317 | 15,48314 | 0,875 | 162,63941 | 2,6 |
| 0,7226 | 6,09188 | 1,942 | 360,96654 | 0,9 |
| 0,8085 | 0 | 1,26 | 234,20074 | 0,3 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,08726 | 95,9294 | 2,249 | 418,02974 | 1 |
| 0,1072 | 93,89907 | 2,212 | 411,15242 | 1 |
| 0,1251 | 84,51233 | 2,209 | 410,5948 | 0,9 |
| 0,1451 | 75,12197 | 2,24 | 416,35688 | 1 |
| 0,1718 | 65,7289 | 2,217 | 412,08178 | 1,2 |
| 0,2044 | 56,33944 | 2,205 | 409,8513 | 1,4 |
| 0,2381 | 46,9527 | 2,164 | 402,23048 | 1,5 |
| 0,2705 | 37,56325 | 2,132 | 396,28253 | 1,7 |
| 0,3135 | 28,17379 | 2,087 | 387,91822 | 1,8 |
| 0,4112 | 18,78253 | 2,136 | 397,02602 | 2 |
| 0,5501 | 9,38945 | 2,113 | 392,75093 | 2,2 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

1. Delithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2097 | 90,60692 | 0,8022 | 149,10781 | 8,9 |
| 0,2505 | 81,21475 | 1,673 | 310,96654 | 4,1 |
| 0,2846 | 71,82621 | 1,207 | 224,34944 | 4,4 |
| 0,3265 | 62,43403 | 1,105 | 205,39033 | 3,1 |
| 0,3725 | 53,04096 | 1,231 | 228,81041 | 2,9 |
| 0,4163 | 43,6515 | 1,315 | 244,42379 | 3,1 |
| 0,4679 | 34,26024 | 1,703 | 316,54275 | 2,6 |
| 0,5427 | 24,8735 | 1,676 | 311,52416 | 3,1 |
| 0,6317 | 15,48314 | 1,97 | 366,171 | 1,7 |
| 0,7226 | 6,09188 | 2,894 | 537,91822 | 4,8 |
| 0,8085 | 0 | 7,95 | 1477,69517 | 21,4 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,08726 | 95,9294 | 2,313 | 429,92565 | 2,4 |
| 0,1072 | 93,89907 | 1,183 | 219,88848 | 2,5 |
| 0,1251 | 84,51233 | 1,264 | 234,94424 | 3,5 |
| 0,1451 | 75,12197 | 1,334 | 247,95539 | 3,1 |
| 0,1718 | 65,7289 | 1,741 | 323,60595 | 2,7 |
| 0,2044 | 56,33944 | 1,959 | 364,12639 | 2,7 |
| 0,2381 | 46,9527 | 1,964 | 365,05576 | 4,5 |
| 0,2705 | 37,56325 | 2,138 | 397,39777 | 7,1 |
| 0,3135 | 28,17379 | 2,298 | 427,13755 | 1,7 |
| 0,4112 | 18,78253 | 2,346 | 436,05948 | 1,5 |
| 0,5501 | 9,38945 | 2,577 | 478,99628 | 9 |

Ladungsübergangswiderstand R4

1. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2097 | 90,60692 | 1,784 | 331,59851 | 4 |
| 0,2505 | 81,21475 | 0,9817 | 182,47212 | 6,2 |
| 0,2846 | 71,82621 | 1,616 | 300,37175 | 3,3 |
| 0,3265 | 62,43403 | 1,831 | 340,33457 | 2,8 |
| 0,3725 | 53,04096 | 1,789 | 332,52788 | 2,5 |
| 0,4163 | 43,6515 | 1,775 | 329,92565 | 2,3 |
| 0,4679 | 34,26024 | 1,518 | 282,15613 | 1,7 |
| 0,5427 | 24,8735 | 1,647 | 306,13383 | 2,5 |
| 0,6317 | 15,48314 | 2,957 | 549,62825 | 1,7 |
| 0,7226 | 6,09188 | 1,548 | 287,73234 | 2,5 |
| 0,8085 | 0 | 1,998 | 371,37546 | 4,2 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,08726 | 95,9294 | 4,308 | 800,74349 | 1,2 |
| 0,1072 | 93,89907 | 4,765 | 885,68773 | 1,7 |
| 0,1251 | 84,51233 | 3,166 | 588,47584 | 2,8 |
| 0,1451 | 75,12197 | 2,842 | 528,25279 | 2 |
| 0,1718 | 65,7289 | 2,183 | 405,76208 | 1,2 |
| 0,2044 | 56,33944 | 1,749 | 325,09294 | 1,6 |
| 0,2381 | 46,9527 | 1,664 | 309,29368 | 2,7 |
| 0,2705 | 37,56325 | 1,521 | 282,71375 | 3,9 |
| 0,3135 | 28,17379 | 1,503 | 279,36803 | 4,4 |
| 0,4112 | 18,78253 | 1,546 | 287,36059 | 3,8 |
| 0,5501 | 9,38945 | 1,572 | 292,19331 | 4,5 |

Diffusionswiderstand W6

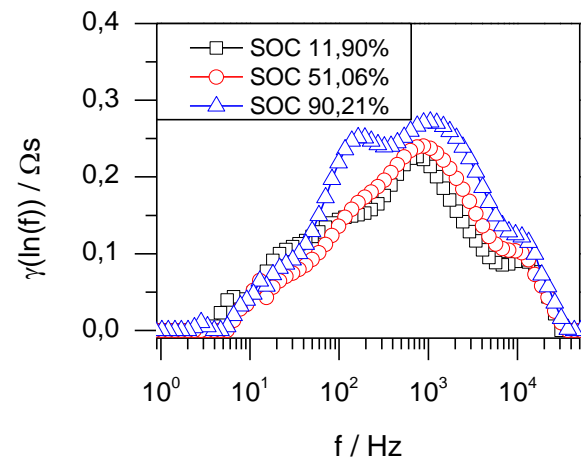
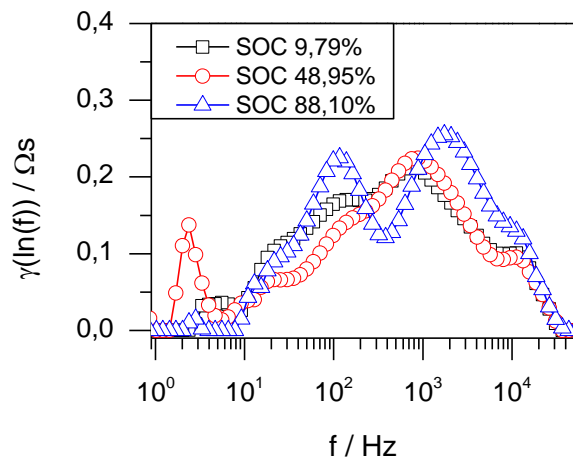
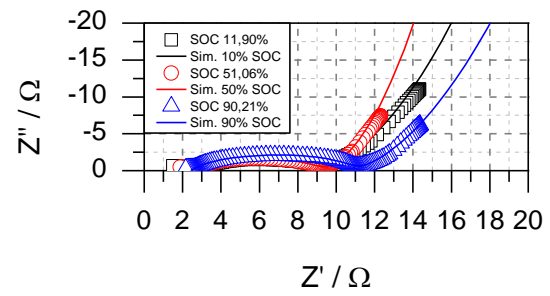
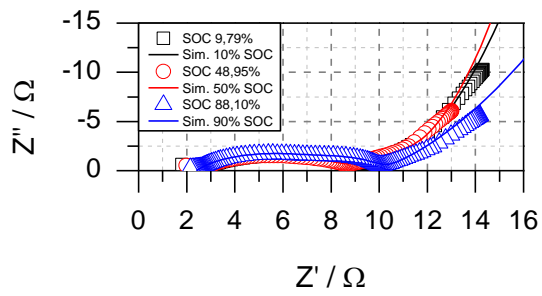
1. Delithiierung

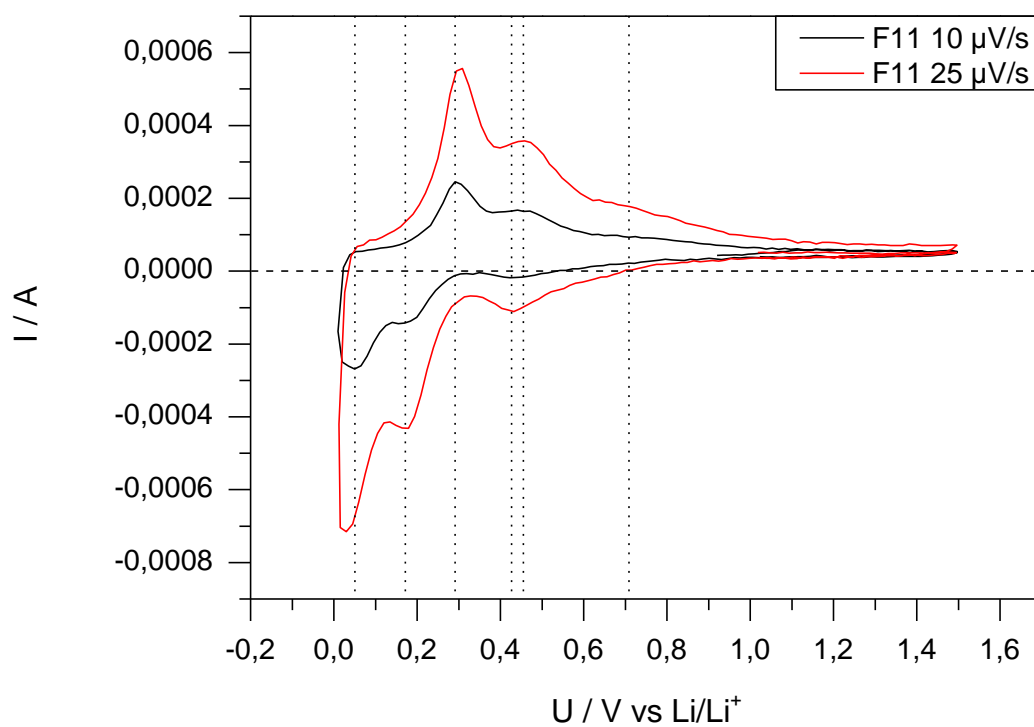
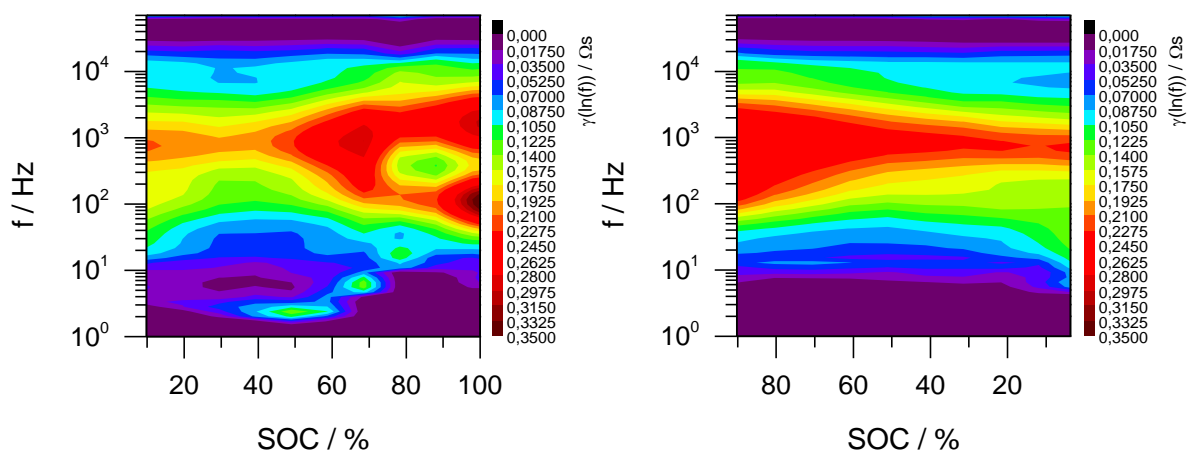
| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------------|---|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}$] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}\text{g}_{\text{AM}}$] | [%] |
| 0,2097 | 90,60692 | 1,245 | 231,41264 | 6,8 |
| 0,2505 | 81,21475 | 1,187 | 220,63197 | 8 |
| 0,2846 | 71,82621 | 1,241 | 230,66914 | 5,1 |
| 0,3265 | 62,43403 | 1,33 | 247,2119 | 3,6 |
| 0,3725 | 53,04096 | 1,432 | 266,171 | 3,3 |
| 0,4163 | 43,6515 | 1,539 | 286,05948 | 3,2 |
| 0,4679 | 34,26024 | 1,723 | 320,26022 | 4,2 |
| 0,5427 | 24,8735 | 2,131 | 396,09665 | 5,7 |
| 0,6317 | 15,48314 | 2,857 | 531,04089 | 6,8 |
| 0,7226 | 6,09188 | 3,479 | 646,65428 | 7,6 |
| 0,8085 | 0 | 3,947 | 733,64312 | 12 |

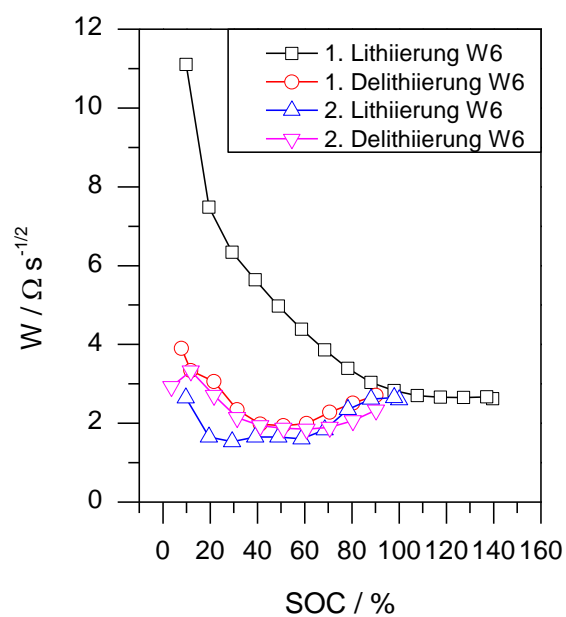
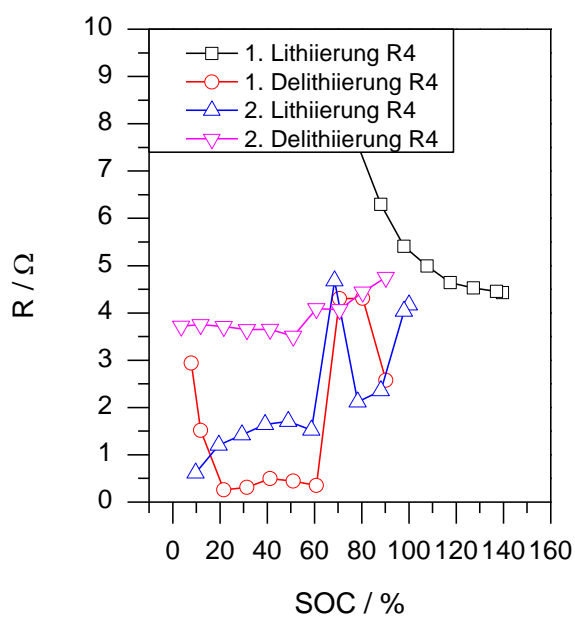
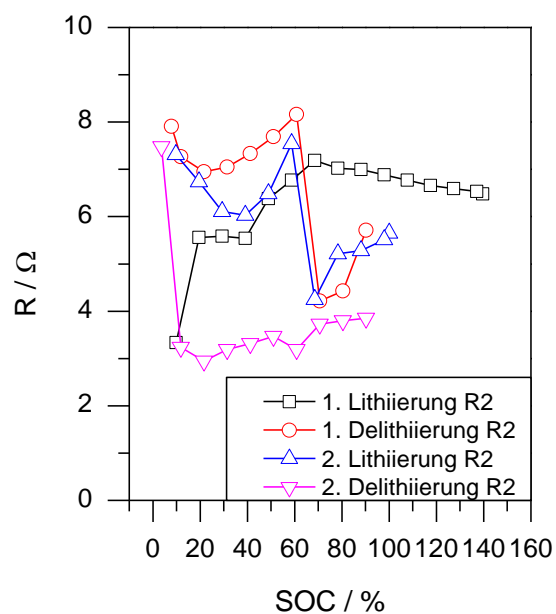
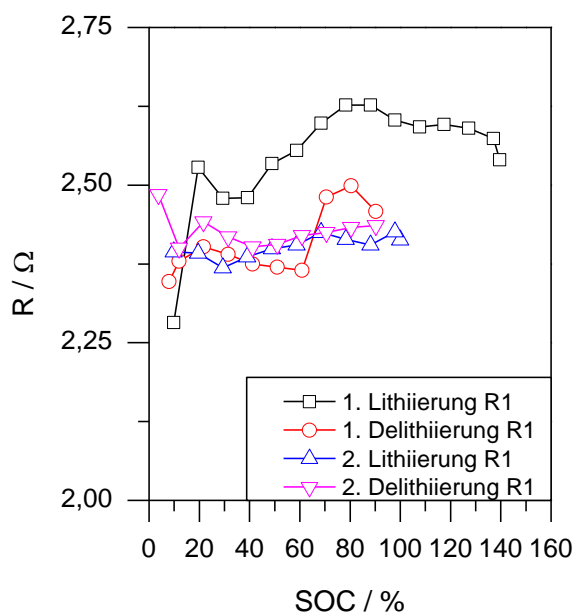
2. Lithiierung

| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------------|---|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}$] | [$\Omega/\text{s}^{1/2}\text{g}_{\text{AM}}$] | [%] |
| 0,08726 | 95,9294 | 1,576 | 292,9368 | 6 |
| 0,1072 | 93,89907 | 1,538 | 285,87361 | 3,9 |
| 0,1251 | 84,51233 | 1,38 | 256,50558 | 4,1 |
| 0,1451 | 75,12197 | 1,331 | 247,39777 | 3,9 |
| 0,1718 | 65,7289 | 1,349 | 250,74349 | 2,3 |
| 0,2044 | 56,33944 | 1,423 | 264,49814 | 1,6 |
| 0,2381 | 46,9527 | 1,474 | 273,9777 | 4 |
| 0,2705 | 37,56325 | 1,537 | 285,68773 | 6,2 |
| 0,3135 | 28,17379 | 1,622 | 301,48699 | 8,7 |
| 0,4112 | 18,78253 | 1,954 | 363,19703 | 10,2 |
| 0,5501 | 9,38945 | 2,729 | 507,24907 | 14,9 |

Komposit F11







Daten aus der Simulation:

Ohm'scher Widerstand R1

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,05691 | 100 | 2,413 | 576,17001 | 1,2 |
| 0,0768 | 97,89006 | 2,426 | 579,27412 | 1,2 |
| 0,09928 | 88,1009 | 2,405 | 574,25979 | 1,3 |
| 0,1201 | 78,31174 | 2,414 | 576,40879 | 1,3 |
| 0,143 | 68,52105 | 2,425 | 579,03534 | 1,3 |
| 0,173 | 58,73342 | 2,405 | 574,25979 | 1,2 |
| 0,211 | 48,94579 | 2,399 | 572,82713 | 1,4 |
| 0,2518 | 39,15664 | 2,386 | 569,72302 | 1,3 |
| 0,2987 | 29,36748 | 2,369 | 565,6638 | 1,2 |
| 0,397 | 19,57832 | 2,392 | 571,15568 | 1,4 |
| 0,5664 | 9,78916 | 2,394 | 571,63324 | 1,4 |

2. Lithiierung

| U | SOC | R1 | R1' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2104 | 90,21237 | 2,436 | 581,66189 | 1,3 |
| 0,2543 | 80,42322 | 2,433 | 580,94556 | 1,4 |
| 0,2923 | 70,63406 | 2,425 | 579,03534 | 1,5 |
| 0,3407 | 60,84643 | 2,42 | 577,84145 | 1,5 |
| 0,3925 | 51,05727 | 2,406 | 574,49857 | 1,4 |
| 0,4437 | 41,26811 | 2,402 | 573,54346 | 1,3 |
| 0,5127 | 31,47895 | 2,418 | 577,3639 | 1,3 |
| 0,6154 | 21,69133 | 2,442 | 583,09456 | 1,5 |
| 0,7314 | 11,90217 | 2,4 | 573,0659 | 1,4 |
| 0,8678 | 3,68013 | 2,485 | 593,36199 | 1,9 |

Durchtrittswiderstand durch die SEI R2

2. Lithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,05691 | 100 | 5,654 | 1350,04776 | 1,3 |
| 0,0768 | 97,89006 | 5,514 | 1316,61891 | 1,2 |
| 0,09928 | 88,1009 | 5,284 | 1261,7001 | 0,7 |
| 0,1201 | 78,31174 | 5,215 | 1245,22445 | 0,8 |
| 0,143 | 68,52105 | 4,25 | 1014,8042 | 0,5 |
| 0,173 | 58,73342 | 7,543 | 1801,09838 | 0,4 |
| 0,211 | 48,94579 | 6,484 | 1548,23305 | 1,3 |
| 0,2518 | 39,15664 | 6,029 | 1439,5893 | 0,8 |
| 0,2987 | 29,36748 | 6,109 | 1458,6915 | 0,5 |
| 0,397 | 19,57832 | 6,736 | 1608,40497 | 0,9 |
| 0,5664 | 9,78916 | 7,313 | 1746,17956 | 1,1 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R2 | R2' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2104 | 90,21237 | 3,85 | 919,29322 | 1,8 |
| 0,2543 | 80,42322 | 3,797 | 906,63801 | 1,1 |
| 0,2923 | 70,63406 | 3,724 | 889,20726 | 1,6 |
| 0,3407 | 60,84643 | 3,192 | 762,17765 | 2,8 |
| 0,3925 | 51,05727 | 3,466 | 827,60267 | 4,3 |
| 0,4437 | 41,26811 | 3,315 | 791,54728 | 5,1 |
| 0,5127 | 31,47895 | 3,19 | 761,7001 | 5,3 |
| 0,6154 | 21,69133 | 2,945 | 703,19962 | 4,8 |
| 0,7314 | 11,90217 | 3,234 | 772,2063 | 5,4 |
| 0,8678 | 3,68013 | 7,478 | 1785,57784 | 1,5 |

Ladungsübergangswiderstand R4

2. Lithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|--------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,05691 | 100 | 4,171 | 995,94078 | 7,8 |
| 0,0768 | 97,89006 | 4,034 | 963,22827 | 6,7 |
| 0,09928 | 88,1009 | 2,356 | 562,55969 | 8,1 |
| 0,1201 | 78,31174 | 2,115 | 505,01433 | 7,8 |
| 0,143 | 68,52105 | 4,678 | 1117,00096 | 7,7 |
| 0,173 | 58,73342 | 1,523 | 363,65807 | 11,6 |
| 0,211 | 48,94579 | 1,707 | 407,59312 | 2,8 |
| 0,2518 | 39,15664 | 1,64 | 391,59503 | 7,1 |
| 0,2987 | 29,36748 | 1,425 | 340,25788 | 8,1 |
| 0,397 | 19,57832 | 1,207 | 288,20439 | 3,8 |
| 0,5664 | 9,78916 | 0,6137 | 146,53773 | 4 |

2. Delithiierung

| U | SOC | R4 | R4' | Error |
|----------------------------|----------|-------|----------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω] | [Ω/g _{AM}] | [%] |
| 0,2104 | 90,21237 | 4,752 | 1134,67049 | 2,6 |
| 0,2543 | 80,42322 | 4,443 | 1060,88825 | 3,1 |
| 0,2923 | 70,63406 | 4,072 | 972,30181 | 3,7 |
| 0,3407 | 60,84643 | 4,087 | 975,88348 | 3,5 |
| 0,3925 | 51,05727 | 3,507 | 837,39255 | 4,3 |
| 0,4437 | 41,26811 | 3,655 | 872,73161 | 4 |
| 0,5127 | 31,47895 | 3,645 | 870,34384 | 4 |
| 0,6154 | 21,69133 | 3,713 | 886,58071 | 3,6 |
| 0,7314 | 11,90217 | 3,752 | 895,89303 | 3,6 |
| 0,8678 | 3,68013 | 3,72 | 888,25215 | 3,6 |

Diffusionswiderstand W6

2. Lithiierung

| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,05691 | 100 | 2,6 | 620,82139 | 2,4 |
| 0,0768 | 97,89006 | 2,651 | 632,99904 | 2,8 |
| 0,09928 | 88,1009 | 2,614 | 624,16428 | 3,6 |
| 0,1201 | 78,31174 | 2,352 | 561,60458 | 4,2 |
| 0,143 | 68,52105 | 1,836 | 438,39542 | 3,5 |
| 0,173 | 58,73342 | 1,604 | 382,99904 | 3,9 |
| 0,211 | 48,94579 | 1,655 | 395,1767 | 5,9 |
| 0,2518 | 39,15664 | 1,651 | 394,22159 | 4,7 |
| 0,2987 | 29,36748 | 1,529 | 365,09074 | 4,7 |
| 0,397 | 19,57832 | 1,65 | 393,98281 | 2,4 |
| 0,5664 | 9,78916 | 2,645 | 631,56638 | 2,7 |

2. Delithiierung

| U | SOC | W6 | W6' | Error |
|----------------------------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| [V vs Li/Li ⁺] | [%] | [Ω/s ^{1/2}] | [Ω/s ^{1/2} g _{AM}] | [%] |
| 0,2104 | 90,21237 | 2,334 | 557,30659 | 3,2 |
| 0,2543 | 80,42322 | 2,062 | 492,35912 | 1 |
| 0,2923 | 70,63406 | 1,902 | 454,15473 | 2 |
| 0,3407 | 60,84643 | 1,85 | 441,7383 | 4,2 |
| 0,3925 | 51,05727 | 1,874 | 447,46896 | 5,1 |
| 0,4437 | 41,26811 | 1,939 | 462,98949 | 6,4 |
| 0,5127 | 31,47895 | 2,148 | 512,89398 | 4,5 |
| 0,6154 | 21,69133 | 2,711 | 647,32569 | 3,4 |
| 0,7314 | 11,90217 | 3,33 | 795,12894 | 4,9 |
| 0,8678 | 3,68013 | 2,927 | 698,90162 | 1,4 |

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende schriftliche Masterarbeit selbst angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle Stellen, die wortwörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Quellen entnommen sind, habe ich unter exakter Angabe des Quelltextes eindeutig als Entlehnung gekennzeichnet.

Stuttgart, den 15. November 2016